JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

HUNDERT UND DREIUNDDREISSIGSTER BAND.

LEIPZIG, 1882.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

HUNDERT UND DREIUNDDREISSIGSTER BAND.

LEIPZIG, 1882.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

HERMANN KOLBE UND ERNST VON MEYER.

BAND 25.

MIT ZWEI FIGURENTAFELN.

LEIPZIG, 1882.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

33085

GENERAL LIBRARY OF CHEMISTRY UNIVERSITY OF

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

INHALT

des fünfundzwanzigsten Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes und zweites Heft.

(30. December 1881.)

Seite

W. Ostwald: Calorimetrische Studien. I. Ueber die Wechselwirkung neutraler Salze 1

J. L. W. Thudichum: Ueber das Phrenosin, einen neuen stickstoffhaltigen phosphorfreien specifischen Gehirnstoff 19

Derselbe: Bemerkungen zu der Abhandlung: „Ueber einige neue Gehirnstoffe von Eugen Parcus“ 29

A. Klinkhardt: Derivate und Zersetzungsprodukte der Schleimsäure und Dehydroschleimsäure 41

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. Al. Saytzeff zu Kasan:

9. A. Smirensky: Ueber Diallyläthylcarbinol . . . 59

10. Al. Saytzeff: Ueber das Produkt der Reduction von Succinylchlorid und über die normale γ-Oxybuttersäure 61

M. Nencki und N. Sieber: Ueber zwei neue Derivate des Sulfoharnstoffs 72

W. Schmid: Ueber eine neue Bildungsweise des Resocyanins 81

S. M. Jörgensen: Beiträge zur Chemie der Chromammoniakverbindungen. Ueber die Bromo- und Jodopurpureochromsalze 83

Berichtigung von H. Kolbe 96

Drittes Heft.

(24. Januar 1882.)

Seite

G. Hüfner: Weiterer Beitrag zur Chemie der Galle . . 97

O. Pettersson: Ein Luftthermometer (ausgeführt von F. Müller) 102

E. Meissl: Ueber Maltose 114

H. Ritthausen: Mittheilungen aus dem agriculturchemischen Laboratorium der Universität Königsberg:

V. Zusammensetzung der Eiweisskörper der Hanfsamen und des krystallisirten Eiweisses aus Hanf- und Ricinussamen 130

VI. Ueber die Zusammensetzung des krystallisirten Eiweisses aus Kürbissamen 137

VII. Ueber das Verhalten des chromsauren Bleis bei Verbrennungen und zu Sauerstoff 141

P. van Romburgh: Ueber das Diformin des Glycerins . 144

Viertes Heft.

(25. Februar 1882.)

E. Schulze und J. Barbieri: Ueber das Vorkommen von Allantoïn und Asparagin in jungen Baumblättern . . 145

Dieselben: Zur Kenntniss der Cholesterine 159

A. Ladenburg: Offner Brief an Herrn Professor Kolbe . 180

H. Kolbe: Erläuternde Bemerkungen zur Richtigstellung der im vorstehenden „offnen Briefe“ enthaltenen Irrthümer 182

E. Drechsel: Zur richtigen Würdigung der „Bemerkungen des Herrn J. L. W. Thudichum zu der Abhandlung: „Ueber einige neue Gehirnstoffe“ von Eugen Parcus 190

Fünftes und sechstes Heft.

(13. April 1882.)

N. Menschutkin: Versuch einer Bestimmung des Reactionswerthes der Componenten der Alkohole und Säuren. — II. Ueber den Reactionswerth der Componenten der Säuren 193

Seite
R. Weber: Ueber das Verhalten des Tellurs zu Schwefelsäureanhydrid und zu Schwefelsäurehydraten 218
Derselbe: Ueber das Verhalten des Jods zu Schwefelsäureanhydrid und zu den Schwefelsäurehydraten 224
E. Carstanjen u. A. Ehrenberg: Ueber Knallquecksilber 232
Blumenlese modern-chemischer Aussprüche (mitgetheilt von H. Kolbe) 249
E. Reyer: Hartbronze der alten Völker 258
M. Wallach: Ueber den Kohlensäureäther des Isohydrobenzoïns 262
A. Thate: Verhalten der Orthonitrooxyphenylessigsäure gegen Reductionsmittel (vorl. Mittheilung) 265
M. Nencki: Bemerkungen über zwei chemische Publicationen 268
G. Chancel: Ueber die aus Ketonen hervorgehenden Dinitroverbindungen 271

Siebentes Heft.

(4. Mai 1882.)

M. Nencki: Ueber die Verbindungen der ein- und zweibasischen Fettsäuren mit Phenolen. Vierte Mittheilung 273
Derselbe: Ueber die Zulässigkeit gegypster Weine . . . 284
Fr. Boillat: Beiträge zur Lehre von der Antisepsis . . 300
R. Fresenius: Chemische Analyse des Oberbrunnens zu Salzbrunn in Schlesien 310

Achtes Heft.

(25. Mai 1882.)

S. M. Jörgensen: Beiträge zur Chemie der Chromammoniakverbindungen 321
IV. Ueber die normalen Rhodochromsalze 323
V. Ueber basische Rhodochromsalze 341
Derselbe: Beiträge zur Chemie der Rhodiumammoniakverbindungen 346
F. Salomon: Ueber die Elementarzusammensetzung der Stärke 348
Constitution des Isatogensäureäthers (H. Kolbe) 362

Neuntes und zehntes Heft.

(21. Juni 1882.)

Seite

C. Kolbe: Ueber die Bromadditionsprodukte der Crotonsäuren und der Methacrylsäure 369

S. M. Jörgensen: Beiträge zur Chemie der Chromammoniakverbindungen:

VI. Ueber die normalen Erythrochromsalze . . . 398

VII. Ueber die basischen Erythrochromsalze . . . 409

VIII. Zur Theorie und Bildung der Chromammoniaksalze 414

H. Schulze: Schwefelarsen in wässriger Lösung 431

W. Ostwald: Ueber die Anfertigung und Correction der Büretten 452

E. Schulze: Ein Nachtrag zu der Abhandlung: „Zur Kenntniss der Cholesterine“ 458

Ueber krystallinische Verbindungen des Phenols mit schwefliger Säure und Kohlensäure (H. Kolbe). 462

Ueber eine Verbindung des Schwefligsäureanhydrids mit Phenol (Briefl. Mittheilung von L. Meyer an H. Kolbe) . . 462

Ueber eine lose Verbindung von Phenol mit Kohlensäure (mitgetheilt von A. Klepl) 464

Elftes Heft.

(12. Juli 1882.)

B. Beyer: Ueber einige Derivate der Isophtalsäure . . . 465

W. Alexeew: Ueber die Lösungen, welche Salicylsäure mit Wasser bildet 518

J. L. W. Thudichum: Würde und Würdigung. Antwort auf den Angriff des Herrn E. Drechsel 521

A. Klepl: Ueber zwei Anhydride der Paraoxybenzoësäure (vorläufige Mittheilung) 525

Derselbe: Notiz über eine Auflösung von entwässertem Kupfervitriol in Methylalkohol 526

Etard: Ueber die Isomerie von schwefligsaurem Kupferoxydul 527

Berichtigung 528

Calorimetrische Studien;

von

Dr. Wilh. Ostwald,

Privatdocent und Laborant am Universitätslaboratorium zu Dorpat.

I. Ueber die Wechselwirkung neutraler Salze.

Nachdem durch mehrfache, in letzter Zeit bekannt gewordene Methoden die Möglichkeit gegeben worden war, zum Zwecke von Affinitätsbestimmungen die Vertheilung einer Basis zwischen zwei Säuren zu ermitteln, und die analoge Bestimmung der Vertheilung einer Säure zwischen zwei Basen, wenn sie auch noch nicht experimentell ausgeführt worden ist, keine principielle Schwierigkeit mehr hat, war es von grossem Interesse, entsprechende Aufschlüsse über die Vertheilung der Säuren und Basen zu erlangen, wenn zwei Neutralsalze auf einander wirken. Hier nämlich lassen uns die bisher angewendeten Methoden meist im Stich, und nur in wenigen speciellen Fällen können wir zu angenäherten Vorstellungen über die bei der Wechselwirkung der Neutralsalze eintretende Umlagerung der zusammensetzenden Bestandtheile gelangen. Es liegt dies an einem bestimmten Gesetze, welchem die bei der Salzbildung auftretenden Aenderungen der physikalischen Constanten, die man bisher zur Ermittelung der in Rede stehenden Verhältnisse benutzt hat, beinahe ausnahmslos unterworfen sind. Das Gesetz lässt sich kurz so aussprechen: Die Summe der Aenderungen der physikalischen Constanten bei der Wechselzersetzung neutraler Salze ist nahezu gleich Null.

An einer früheren Stelle[1]) habe ich gezeigt, dass wenn man eine Gruppe von Salzen mit den Säuren A, A' A''.... und den Basen B, B', B''.... so ordnet, dass alle Salze mit gleicher Säure in Verticalcolumnen, alle Salze mit gleicher Basis in Horizontalcolumnen erscheinen, und wenn man die bei der Salzbildung auftretende Aenderung der physikalischen Constanten (Volum, Brechungsvermögen, electrisches Leitungsvermögen u. s. w.) entsprechend den Salzen mit $f(A, B)$ $f(A', B)$.... bezeichnet, in der Tabelle

$f(A, B)$	$f(A', B)$	$f(A'', B)$	$f(A''', B)$ ....
$f(A, B')$	$f(A', B')$	$f(A'', B')$	$f(A''', B')$ ....
$f(A, B'')$	$f(A', B'')$	$f(A'', B'')$	$f(A''', B'')$....
$f(A, B''')$	$f(A', B''')$	$f(A'', B''')$	$f(A''', B''')$....
.	.	.	. ....

sowohl die horizontalen, wie die verticalen Differenzen constant sind, d. h.:

$$f(A,B)-f(A',B)=f(A,B')-f(A',B')=f(A,B'')-f(A',B'')=....$$

und

$$f(A,B)-f(A,B')=f(A',B)-f(A',B')=f(A'',B)-f(A'',B')=....$$

Es zersetze sich nur ein Salz (A, B) mit einer äquivalenten Menge eines Salzes (A', B') so, dass x Aequivalente (A, B') entstehen. Von (A', B) müssen sich dann gleichfalls x Aeq. bilden. Die entsprechenden Aenderungen werden folgende Werthe haben:

$$\begin{aligned}
\text{Bildung von } x(A, B') &= xf(A, B') \\
\text{„ „ } x(A', B) &= xf(A', B) \\
\text{Zerlegung von } x(A, B) &= -xf(A, B) \\
\text{„ „ } x(A', B') &= -xf(A', B')
\end{aligned}$$

Die gesammte Zustandsänderung δ wird gleich der Summe dieser vier Glieder sein:

$$\delta = x\{f(A, B') + f(A', B) - f(A, B) - f(A', B')\}$$

oder anders geordnet:

$$\delta = x\{f(A, B') - f(A', B') - [f(A, B) - f(A', B)]\}.$$

Nun ist aber nach dem Früheren:

$$f(A, B) - f(A', B) = f(A, B') - f(A', B').$$

---

[1]) Dies. Journ. [2] **18**, 355 (1878).

Der Ausdruck innerhalb der { } wird somit gleich Null, und es ist für alle Werthe von x:

$$\delta = 0,$$

was zu beweisen war.

Diese Beziehung, welche für gelöste Salze sehr allgemeine Geltung hat, verschwindet glücklicherweise in vielen Fällen, wenn man die Salze in festem Zustande betrachtet. Zwar sind für diesen Zustand die physikalischen Constanten nur lückenhaft bekannt, über eine jedoch, die Lösungswärme der Salze, besitzen wir von Thomsen und von Berthelot so ausreichende Angaben, dass sich aus ihnen die Möglichkeit der Lösung des eingangs gestellten Problems ersehen lässt.

Die Anwendung der Lösungswärme setzt voraus, dass die Salze in fester Form vorliegen. Weit entfernt, ein Nachtheil zu sein, ist dieser Umstand gerade ein sehr werthvoller, weil er gestattet, die Wechselwirkung der zu untersuchenden Salze ohne Zuhülfenahme fremder Lösungsmittel in der Schmelzhitze eintreten zu lassen, wo die Umlagerung der Bestandtheile ganz und gar nur den salzbildenden Affinitäten gemäss erfolgt und durch keinerlei Nebenwirkung gestört wird. Die eingetretene Vertheilung wird alsdann durch plötzliche Abkühlung fixirt und kann aus der Lösungswärme der Schmelze erschlossen werden.

Um einen Ueberblick über die zu diesem Zwecke erforderlichen Bestimmungen zu erhalten, nehmen wir an, die Salze (A, B) und (A', B') seien in äquivalenten Mengen mit einander in Wechselwirkung getreten, und es habe sich die unbekannte Menge x (in Aequivalenten) des Salzes (A, B') gebildet. Dann ist auch die Menge von $(A', B) = x$; von (A, B) und (A', B') bleiben je $(1 - x)$ Antheile unzersetzt. Nun sei

die Lösungswärme von einem Aequivalent $(A, B) = l$
„ „ „ „ „ $(A', B') = l'$
„ „ „ „ „ $(A, B') = \lambda$
„ „ „ „ „ $(A', B) = \lambda'$

Ferner werden die Lösungen der Salze (A, B) und (A', B') möglicherweise auf einander einwirken. Die Wärme-

tönung für je ein Aequivalent sei $= r$. Das Gleiche gilt für die Salze (A, B') und (A', B); die entsprechende Wärmetönung sei $= \varrho$. Die Salzpaare (A, B) und (A, B'), (A, B) und (A', B), (A', B') und (A, B'), (A', B') und (A', B) können sich nicht zersetzen, da sie je einen gemeinsamen Bestandtheil enthalten.

Löst man nun das Produkt der Einwirkung von gleichen Aequivalenten (A, B) und (A', B'), das aus $(1-x)(A, B)$, $(1-x)(A', B')$, $x(A, B')$ und $x(A', B)$ besteht, in Wasser auf, so erfolgen nachstehende Wärmetönungen:

Lösung von $(1-x)(A, B)$	$= (1-x)l$
„ „ $(1-x)(A', B')$	$= (1-x)l'$
„ „ $x(A, B')$	$= x\lambda$
„ „ $x(A', B)$	$= x\lambda'$
Einwirkung von $(1-x)(A, B)$ auf $(1-x)(A', B')$	$= (1-x)r$
„ „ $x(A, B')$ auf $x(A', B)$	$= x\varrho$

Die gesammte Wärmetönung W ist somit dargestellt durch die Summe:

$$W = (1-x)(l + l' + r) + x(\lambda + \lambda' + \varrho),$$

woraus:

$$x = \frac{W - (l + l' + r)}{\lambda + \lambda' + \varrho - (l + l' + r)}.$$

Die Ausdrücke $l + l' + r$ und $\lambda + \lambda' + \varrho$ haben eine einfache Bedeutung. Sie sind nämlich die Wärmetönungen bei der Auflösung der gemengten, noch nicht in Wechselwirkung getretenen Salze (A, B) und (A', B') resp. (A, B') und (A', B), denn diese sind gleich der Summe der beiden Lösungswärmen plus der Reactionswärme der Lösungen. Setzt man $l + l' + r = L$ und $\lambda + \lambda' + \varrho = A$, so folgt die einfache Formel:

$$x = \frac{W - L}{A - L},$$

in der nur die drei Grössen W, L und A zu bestimmen sind.

Zur Bestimmung des Theilungsverhältnisses x sind somit drei Versuche zu machen, um L, die Lösungswärme des Salzgemenges $(A, B) + (A', B')$, ferner A, die des Gemenges $(A, B') + (A', B)$ und endlich W, die des Reactionsproduktes zu bestimmen. Dabei ist es principiell gleichgültig, welches der beiden Gemenge man der Schmelzung unterwirft, da

beide dieselben Elemente in gleichen Mengen enthalten, und daher bei vollkommener Beweglichkeit der kleinsten Theilchen, die durch die Schmelzung erzielt wird, dieselbe endgültige Anordnung annehmen müssen. Practisch wird es zur Erlangung der Ueberzeugung, dass wirklich gleiche Endzustände eingetreten sind, sowie auch der erwünschten Controle wegen, immer rathsam sein, beide Gemenge zu schmelzen und zu untersuchen. Bei meinen weiter unten mitzutheilenden Versuchen habe ich diese Vorsichtsmaassregel immer beobachtet.

Was nun den experimentellen Theil des Verfahrens anlangt, so gehört die Bestimmung von Lösungswärmen bekanntlich zu den leichtesten und genauesten calorimetrischen Versuchen. Ich bin deshalb im Stande gewesen, den Maassstab derselben ohne wesentliche Einbusse an Genauigkeit sehr beträchtlich zu reduciren, und mir dadurch die Möglichkeit zahlreicher Einzelversuche offen zu halten. In der That glaube ich mit einem Calorimeter von 100 Grm. Wasserinhalt und mit je ein bis zwei Gramm Substanz Resultate erzielt zu haben, welche denen von Thomsen nicht allzusehr nachstehen, wie man aus der Uebereinstimmung der ausnahmslos wiederholt angestellten Versuche ersehen wird.

Mein calorimetrischer Apparat besteht aus einem mit Filz umkleideten Glascylinder von etwa 30 Cm. Durchmesser und 40 Cm. Höhe, in welchem auf einem Untersatz ein grosses, mit Schrot beschwertes Becherglas steht. Der Zwischenraum zwischen beiden Gefässen ist mit Wasser gefüllt. Im Becherglase steht auf einem passenden Untersatz das Calorimeter von vergoldetem Messingblech, umgeben und mittelst Korkspitzen getragen von einem nur wenige Millimeter weiteren und höheren dünnwandigen Becherglase, das auf der Innenseite nach Liebig's Methode versilbert ist. Ein Rührer, welcher durch ein einfaches Uhrwerk bewegt wird, und ein Thermometer von Geissler in Bonn, in $^1/_{50}$ Grade getheilt, vervollständigen den wenig kostspieligen Apparat.

Das Calorimeter ist 67 Mm. hoch und 50 Mm. weit. Es wiegt 20,0 Grm. und hat somit einen Wasserwerth von

2,1 Grm. Rührer und Thermometer haben zusammen den Wasserwerth 0,2 Grm. Das Calorimeter wird zu jedem Versuch mit 99 Ccm. Wasser vermittelst einer geprüften Pipette beschickt, der Gesammtwerth des gefüllten Calorimeters beträgt somit 102,3 Grm. Bei der Berechnung ist nach Thomsen's Vorgange die Wärmecapacität der entstandenen Lösungen gleich der des enthaltenen Wassers gesetzt worden; ein Fehler in dieser Annahme hat keinen Einfluss auf das Endresultat, die Grösse x, denn da die bei drei zusammengehörigen Versuchen resultirenden Lösungen immer vollkommen gleich zusammengesetzt sind, so trifft der Fehler die drei Grössen L, A und W in gleichem Verhältniss und hebt sich aus dem Ausdruck $\frac{W-L}{A-L}$ weg. Derselbe gilt für eine etwaige Ungenauigkeit in der Bestimmung des Wasserwerthes von Calorimeter, Rührer und Thermometer.

Die Berechnung der Correction wegen des Wärmeaustausches zwischen dem Calorimeter und seiner Umgebung, die ich durch vorläufige Regulirung der Temperatur des Calorimeterwassers immer möglichst klein gemacht habe, geschieht nach der bewährten, mehrfach beschriebenen[1]) Methode von Regnault. Meine Resultate gebe ich in grossen (Kilogramm-)Calorien, da die systematisch allerdings richtigeren kleinen (Gramm-)Calorien eine zu kleine Einheit für das Maass der gegenwärtig erreichbaren Genauigkeit darstellen.

Um nun zunächst zu erfahren, ob die Lösungswärme der Salze durch eine vorhergegangene Schmelzung eine Aen-

[1]) Pfaundler, Pogg. Ann. 129, 113 (1866) und Lehrb. der Physik 3, 297. Hierbei will ich erwähnen, dass ich es vorziehe, während der zweiten Periode der Beobachtung nicht, wie gebräuchlich, am Beginn jedes Intervalls das Thermometer abzulesen, sondern in der Mitte desselben, also (bei einem Intervall von 20″) nicht zu den Zeiten 0″, 20″, 40″, 60″, ..., sondern 10″, 30″, 50″, 70″, ... Man bedarf bei der Berechnung eben der mittleren Temperatur jeden Intervalls, und ich halte es für kürzer und besser, sie direct abzulesen, als sie aus der Anfangs- und Endtemperatur zu berechnen.

derung erleide, stellte ich eine Reihe von Versuchen mit Salzen von gewöhnlicher Beschaffenheit (krystallisirt oder verwittert) und nach vorgängiger Schmelzung an. Es zeigte sich kein merklicher Unterschied, wie die nachfolgenden Tabellen ausweisen.

In denselben bedeutet t_1 die Anfangs-, t_2 die corrigirte Endtemperatur, $t_2 - t_1$ die Temperaturänderung und Q die auf ein Grammäquivalent bezogene Lösungswärme.

1. Chlorkalium. $^1/_{50}$ KCl = 1,49 Grm.

	t_1	t_2	$t_2 - t_1$	Q
a) krystallisirt	17,300	16,414	— 0,886	— 4,53 Cal.
	17,464	16,674	— 0,890	— 4,55
b) geschmolzen	15,880	14,988	— 0,892	— 4,56
	17,030	16,140	— 0,890	— 4,55

2. Chlornatrium. $^1/_{50}$ NaCl = 1,17 Grm.

a) krystallisirt	16,226	15,970	— 0,256	— 1,31 Cal.
	16,700	16,445	— 0,255	— 1,30
b) geschmolzen	16,570	16,319	— 0,251	— 1,28
	16,424	16,170	— 0,254	— 1,30

3. Kohlensaures Kali. $^1/_{100}$ K_2CO_3 = 1,38 Grm.

a) getrocknet	16,315	16,943	+ 0,628	+ 6,42 Cal.
	16,224	16,856	+ 0,632	+ 6,46
b) geschmolzen	15,978	16,608	+ 0,630	+ 6,44
	15,942	16,573	+ 0,631	+ 6,45

4. Kohlensaures Natron. $^1/_{100}$ Na_2CO_3 = 1,069 Grm.

a) getrocknet	15,206	15,728	+ 0,522	+ 5,34 Cal.
	15,572	16,096	+ 0,524	+ 5,36
b) geschmolzen	16,086	16,610	+ 0,524	+ 5,36

Bei keinem untersuchten Salze zeigt sich ein Unterschied der Lösungswärme vor und nach der Schmelzung. Anders werden indessen die Verhältnisse, wenn man zwei Salze zusammenschmilzt. Schon die hierbei allgemein zu beobachtende bekannte Thatsache, dass der Schmelzpunkt solcher Gemenge viel tiefer liegt, als der der Bestandtheile, weist auf eine gegenseitige Beeinflussung auch solcher Salze hin, welche einen gemeinsamen Bestandtheil haben und also keiner Wechselzersetzung unterliegen. Am durchsichtigsten

zeigten sich mir die Verhältnisse an einem Gemenge gleicher Aequivalente Chlorkalium und Chlornatrium. Die sehr leichtflüssige Schmelze erstarrt deutlich krystallinisch und zeigt je nach der Zeit, welche zwischen der Schmelzung und Auflösung vergangen ist, wechselnde Auflösungswärmen, die sich im Verlaufe der Zeit derjenigen mehr und mehr nähern, welche das ungeschmolzene Gemenge zeigt. Einige Zahlen werden das Gesagte erläutern.

$$^1/_{50}\,KCl + {}^1/_{50}\,NaCl = 2{,}659 \text{ Grm.}$$

		t_1	t_2	$t_2 - t_1$	Q
Gemengt		14,058	12,892	— 1,166	— 5,97 Cal.
		14,380	13,214	— 1,166	— 5,97
Geschmolzen	a)	14,998	14,290	— 0,708	— 3,62
	b)	15,140	14,426	— 0,714	— 3,65
	c)	13,150	12,407	— 0,753	— 3,80
	d)	14,526	13,608	— 0,918	— 4,70
	e)	12,980	11,812	— 1,168	— 5,98
	f)	14,764	13,599	— 1,165	— 5,97

Die Proben a) bis f) sind sämmtlich geschmolzen gewesen; a) ist auf eine kalte Kupferplatte ausgegossen und mit einer zweiten zur Erzielung möglichst geschwinder Abkühlung bedeckt worden, b) ist dieselbe Schmelze nach einer Viertelstunde, c) nach einer ganzen Stunde. d) ist eine ähnlich behandelte Schmelze, die eine halbe Stunde in der Reibschale gerieben worden war, während die vorgenannten in dünnen Blättern, wie ich sie durch die erwähnte Behandlung erhielt, aufgelöst wurden. e) und f) sind Schmelzen, die in ganzen Stücken 1 und 2 Monate bei Zimmertemperatur gelegen hatten.

Die Zahlen zeigen, dass unmittelbar nach dem Erstarren nur etwa zwei Drittel der Lösungswärme zum Vorschein kommen, dass aber sofort eine Umbildung in der Schmelze beginnt, welche dieselbe in nicht langer Zeit in denselben Zustand zurückführt, welchen das ungeschmolzene Gemenge hat. Durch mechanische Zertheilung wird die Umbildung befördert, dagegen scheint nach Versuchen, deren Einzelnheiten ich unterdrücke, eine höhere Temperatur dieselbe zu verzögern, da von zwei Proben derselben Schmelzung die bei

Zimmertemperatur aufbewahrte einer anderen nach zwei Tagen weit voraus war, welche inzwischen bei einer Temperatur von 80° bis 100° gestanden hatte. Auch mit dem Auge lässt sich diese Umbildung erkennen: die unmittelbar nach der Schmelzung halb durchsichtigen Stücke werden nach einigen Tagen emailartig undurchsichtig.

Aehnlich verhalten sich Gemenge von Chlornatrium und schwefelsaurem Natron.

$$^1/_{200}\,Na_2SO_4 + ^1/_{100}\,NaCl = 1{,}295\ \text{Grm.}$$

	t_1	t_2	$t_2 - t_1$	Q
Gemengt	18,650	18,540	— 0,110	— 2,25 Cal.
	18,893	18,778	— 0,115	— 2,35
Geschmolzen, frisch	18,873	18,800	— 0,073	— 1,49
„ älter	18,800	18,706	— 0,094	— 1,92
„ 7 Mon. alt	18,680	18,566	— 0,114	— 2,33
	18,646	18,530	— 0,116	— 2,37

Noch einfacher ist das Verhalten einiger anderer Combinationen, welche unmittelbar nach dem Schmelzen dieselbe Lösungswärme zeigen, wie vor demselben, und diese auch weiterhin unveränderlich beibehalten. Dahin gehören Chlorkalium mit Kaliumsulfat und -carbonat und Chlornatrium mit Natriumcarbonat.

$$^1/_{200}\,K_2SO_4 + ^1/_{100}\,KCl = 1{,}615\ \text{Grm.}$$

	t_1	t_2	$t_2 - t_1$	Q
Gemengt	18,760	18,033	— 0,727	— 14,86 Cal.
	18,656	17,926	— 0,730	— 14,93
Geschmolzen, frisch	18,740	18,013	— 0,727	— 14,86
nach 7 Monaten	18,030	17,998	— 0,732	— 14,97
	18,787	18,061	— 0,726	— 14,84
	18,782	18,055	— 0,727	— 14,86

$$^1/_{200}\,K_2CO_3 + ^1/_{100}\,KCl = 1{,}435\ \text{Grm.}$$

Gemengt	18,508	18,386	— 0,122	— 2,50 Cal.
	17,883	17,760	— 0,123	— 2,52
Geschmolzen, frisch	18,508	18,388	— 0,120	— 2,45
	18,516	18,398	— 0,118	— 2,41
nach 7 Monaten	18,256	18,136	— 0,120	— 2,45
	18,293	18,174	— 0,119	— 2,43

$^1/_{200}\,Na_2CO_3 + {}^1/_{100}\,NaCl = 1{,}115$ Grm.

	t_1	t_2	$t_2 - t_1$	Q
Gemengt	18,700	18,854	+ 0,154	+ 3,15 Cal.
	18,640	18,796	+ 0,156	+ 3,19
Geschmolzen, frisch	18,882	19,040	+ 0,158	+ 3,23
	19,010	19,164	+ 0,154	+ 3,15
„ nach 7 Mon.	18,914	19,074	+ 0,156	+ 3,19
	18,760	18,910	+ 0,150	+ 3,07

Bei diesen letzten drei Combinationen findet somit entweder keine Aenderung durch das Schmelzen statt, oder dieselbe gleicht sich so schnell aus, dass sie nicht mehr beobachtet werden kann.

Die vorstehenden Zusammenstellungen enthalten sämmtliche von mir untersuchten Combinationen, in denen Chloride vorkommen. Sie haben das Gemeinsame, dass sie, wenn sie geschmolzen waren, nach kürzerer oder längerer Frist dieselbe Beschaffenheit, wie vor der Schmelzung wieder annehmen. Ganz anders verhalten sich Combinationen, in denen keine Chloride vorkommen, als deren Typus das Gemenge aus gleichen Atomen Kalium- und Natriumcarbonat gelten mag. Schon äusserlich unterscheidet sich die Schmelze von den vorbesprochenen; während die anderen mehr oder weniger emailartig aussehen und schwer zu pulvern sind, erstarrt diese zu einem Aggregat von Krystallen, das sich zwischen den Fingern zu einem sandigen Pulver zerreiben lässt.

Die Lösungswärme der Schmelze ist viel kleiner, als die des Gemenges und behält ihren Werth unverändert bei.

$^1/_{200}\,K_2CO_3 + {}^1/_{200}\,Na_2CO_3 = 1{,}22$ Grm.

	t_1	t_2	$t_2 - t_1$	Q
Gemengt	18,488	19,060	+ 0,572	+ 11,70 Cal.
	18,518	19,086	+ 0,568	+ 11,62
	16,442	17,016	+ 0,574	+ 11,74
Gemengt, nach 7 Monaten	17,789	18,326	+ 0,539	+ 11,03
	18,133	18,670	+ 0,537	+ 10,99
In Wasser gelöst und eingedampft	18,988	19,466	+ 0,478	+ 9,78
	18,984	19,457	+ 0,474	+ 9,70
Geschmolzen, frisch	15,089	15,467	+ 0,378	+ 7,73
„ nach 7 Mon.	18,196	18,580	+ 0,384	+ 7,86
	18,260	18,639	+ 0,379	+ 7,75

Es ist, wie man aus den letzten Zahlen ersieht, binnen 7 Monaten keine Aenderung in der Lösungswärme der Schmelze eingetreten. Umgekehrt hat sogar das ungeschmolzene Gemenge der Salze während dieser Zeit eine gegenseitige Einwirkung der Componenten erfahren, welche die Lösungswärme herabdrückt. Deutlicher wird diese Einwirkung durch Auflösen des Gemenges und Eindampfen. Alle diese Thatsachen weisen darauf hin, dass wir es mit einem Doppelsalze zu thun haben, welches sich beim Schmelzen vollständig bildet, in siedender wässriger Lösung aber entweder von vornherein theilweise zerlegt ist, oder durch das ungleichzeitige Auskrystallisiren der Componenten zerlegt wird. Auch der Sinn der Aenderung, welche die Lösungswärme durch die Schmelzung erfährt, weist auf eine stattgehabte chemische Verbindung hin. Da die Schmelze beim Auflösen 3,90 Cal. weniger entwickelt, als das Gemenge, so ist bei der Vereinigung der Carbonate diese Wärmemenge frei geworden, wie in den allermeisten Fällen dem chemischen Verbindungsvorgang eine Wärmeentwicklung entspricht.

Doppelsalze von Kalium- und Natriumcarbonat sind bekannt, indessen nur mit 10 Mol. Krystallwasser, möglicherweise isomorphe Mischungen (vergl. Gmelin-Kraut II, 1, 225).

Die Schmelzen von Kalium- und Natriumsulfat, Kaliumcarbonat und -sulfat, Natriumcarbonat und -sulfat verhalten sich insofern gleich dem eben besprochenen, als auch sie nicht, wenigstens nicht im Laufe eines halben Jahres, denselben Zustand wie vor der Schmelzung wiedererlangen. Dagegen haben sie ein emailartiges Aussehen und die Lösungswärme zeigt sich nach der Schmelzung nicht kleiner, sondern grösser (oder negativ kleiner). Es scheinen keine wahren Doppelsalze zu sein, sondern die Salze sind beim Erstarren des Gemenges amorph geblieben, ähnlich wie das Silicatgemenge, welches das Glas bildet, und behalten diesen Zustand auch nach dem Pulvern bei.

$^1/_{200}\,K_2SO_4 + {}^1/_{200}\,Na_2SO_4 = 1{,}58$ Grm.

	t_1	t_2	$t_2 - t_1$	Q
Gemengt	16,122	15,845	— 0,277	— 5,67 Cal.
	18,520	18,250	— 0,270	— 5,53
	18,572	18,302	— 0,270	— 5,53
Geschmolzen, frisch	17,024	16,778	— 0,246	— 5,03
	16,154	15,907	— 0,247	— 5,05
„ nach 7 Mon.	18,632	18,384	— 0,248	— 5,07
	18,736	18,496	— 0,240	— 4,91
	18,693	18,453	— 0,240	— 4,91

$^1/_{200}\,K_2SO_2 + {}^1/_{200}\,K_2CO_3 = 1{,}56$ Grm.

Gemengt	18,668	18,674	+ 0,006	+ 0,12 Cal.
	18,642	18,652	+ 0,010	+ 0,20
Geschmolzen, frisch	16,252	16,359	+ 0,107	+ 2,19
	16,378	16,490	+ 0,112	+ 2,29
„ nach 7 Mon.	18,832	18,940	+ 0,108	+ 2,13

$^1/_{200}\,Na_2SO_4 + {}^1/_{200}\,Na_2CO_3 = 1{,}24$ Grm.

Gemengt	18,850	19,137	+ 0,297	+ 6,07 Cal.
	18,840	19,132	+ 0,292	+ 5,97
Geschmolzen, frisch	15,508	15,858	+ 0,350	+ 7,16 Cal.
	15,898	16,244	+ 0,346	+ 7,08
„ nach 7 Mon.	18,802	19,150	+ 0,348	+ 7,12
	18,768	19,120	+ 0,352	+ 7,20

Aus den vorstehenden Zahlen folgt, dass die Benutzung der Lösungswärme zur Bestimmung der Wechselzersetzung neutraler Salze nur dann unbedenklich geschehen darf, wenn eines der Salze ein Chlorid ist; in den anderen Fällen treten Aenderungen der Lösungswärme ein, ohne dass entsprechende chemische Aenderungen stattfinden. Ein zweiter Fall, der ebenfalls anwendbare Combinationen gestattet, ist der, wo eines der Salze unlöslich ist und dessen Lösungswärme aus dem Ansatz herausfällt.

In den folgenden Tabellen theile ich nun meine Versuche über die Wechselzersetzung mit, die einen wesentlich orientirenden Charakter tragen. Ich beginne mit zwei Beispielen, an denen sich durch die chemische Analyse die Richtigkeit der calorimetrischen Bestimmung prüfen lässt; es ist dies die Zersetzung des Bariumsulfates durch Alkalicarbo-

nate und die umgekehrte Reaction. Durch Auslaugen des Produktes mit kaltem Wasser lassen sich die löslichen Salze von den unlöslichen trennen; durch Titriren mit Säure erfährt man die Menge des nachgebliebenen Alkalicarbonats und die des neugebildeten Bariumcarbonats, während das Bariumsulfat dem Alkalicarbonat und das Bariumcarbonat dem Alkalisulfat äquivalent ist.

$$^1/_{200}\,Ba\,SO_4 + ^1/_{200}\,K_2\,CO_3 = 1{,}835\ \text{Grm.}$$

	t_1	t_2	$t_2 - t_1$	Q
Gemengt	16,028	16,340	+ 0,312	+ 6,38 Cal.
	16,166	16,478	+ 0,312	+ 6,38
	16,398	16,706	+ 0,318	+ 6,50
Geschmolzen, frisch	16,884	16,650	— 0,234	— 4,79
„ nach 7 Tgn.	15,268	15,020	— 0,248	— 5,07
	16,764	16,516	— 0,248	— 5,07
	16,586	16,334	— 0,252	— 5,15
„ nach 7 Mon.	19,974	19,730	— 0,244	— 4,99
	19,998	19,768	— 0,250	— 5,11

$$^1/_{200}\,Ba\,CO_3 + ^1/_{200}\,K_2\,SO_4 = 1{,}835\ \text{Grm.}$$

Gemengt	16,782	16,476	— 0,306	— 6,26
	17,020	16,710	— 0,310	— 6,34
Geschmolzen, frisch	17,036	16,763	— 0,273	— 5,58
	16,568	16,292	— 0,276	— 5,65
„ 1 Tag alt	16,700	16,444	— 0,256	— 5,24
„ 7 Mon. alt	20,246	20,984	— 0,262	— 5,36
	20,287	20,030	— 0,257	— 5,26
	20,258	20,000	— 0,258	— 5,28

Ehe die vorstehenden Zahlen zu definitiven Rechnungen benutzt werden können, muss man an ihnen eine Correction anbringen, welche der Benetzungswärme des Bariumsulfats und -carbonats entspricht. Directe Versuche haben mir ergeben, dass beide Salze, in den obigen Bestimmungen entsprechenden Mengen zu 100 Grm. Wasser gesetzt, die Temperatur derselben um 0,008 erhöhen, also eine Benetzungswärme von + 0,16 Cal. pro Atom entwickeln. Zieht man diese ab, so kommt im Mittel (vgl. die Formel auf S. 4)

$L = + 6{,}26$, $A = - 6{,}46$ und $W = - 5{,}21$ und $- 5{,}46$ Cal.,

je nachdem man von $BaSO_4 + K_2CO_3$ oder $BaCO_3 + K_2SO_4$

ausgegangen ist. Die letzteren Zahlen mussten der Theorie gemäss gleich sein; der geringe Unterschied, der nur eben die Versuchsfehler übersteigt, ist möglicher Weise einer Verschiedenheit der Schmelzung zuzuschreiben. Aus den Zahlen ergiebt x, der zersetzte Antheil, Bariumsulfat zu 90,2, resp. 92,2 Procent. Die chemischen Analysen in der oben angegebenen Weise ausgeführt, gaben 90,2, 90,5 und 89,2 % Zersetzung bei $BaSO_4 + K_2CO_3$, also eine genügende Uebereinstimmung.

In eben derselben Weise habe ich die Zersetzung des Bariumsulfats durch Natriumcarbonat untersucht.

$$^1/_{200}\,BaSO_4 + {}^1/_{200}\,Na_2CO_3 = 1{,}675\ \text{Grm.}$$

	t_1	t_2	$t_2 - t_1$	Q
Gemengt	16,925	17,180	+ 0,255	+ 5,22 Cal.
	16,804	17,061	+ 0,257	+ 5,26
	16,830	17,087	+ 0,257	+ 5,26
Geschmolzen, frisch	16,936	17,066	+ 0,130	+ 2,66
„ nach 7 Mon.	20,326	20,448	+ 0,122	+ 2,50
	20,396	20,418	+ 0,122	+ 2,50

$$^1/_{200}\,BaCO_3 + {}^1/_{200}\,BaSO_4 = 1{,}675\ \text{Grm.}$$

Gemengt	17,128	17,158	+ 0,030	+ 0,61 Cal.
	16,990	17,026	+ 0,036	+ 0,73
	17,080	17,110	+ 0,030	+ 0,61
Geschmolzen, frisch	14,942	15,076	+ 0,134	+ 2,74
	14,812	14,944	+ 0,132	+ 2,70
„ 7 Mon. alt	20,112	20,224	+ 0,112	+ 2,29
	20,160	20,275	+ 0,115	+ 2,35

Auch hier muss die oben erwähnte Benetzungswärme in Abzug gebracht werden. Aus den Daten für $BaSO_4 + Na_2CO_3$ berechnet sich eine Zersetzung von 59,8 % in der Schmelze, aus denen für $BaCO_3 + Na_2SO_4$ ein Rückstand von 63,7 % Bariumcarbonat. Auch hier zeigt sich eine kleine Abweichung, wahrscheinlich aus dem gleichen Grunde, wie oben. Die chemische Analyse ergab 62,2, 63,0 und 62,2 Procent.

Durch die hinlängliche Uebereinstimmung der directen Analyse mit den calorimetrischen Ermittelungen ist die Zulässigkeit der letzteren bestätigt worden; und ich wende mich nun zu Combinationen, bei welchen die erstere nicht möglich

ist und über deren Wechselzersetzungen wir erst durch die calorimetrische Methode Aufschluss erlangen.

$$^1/_{100}\,KCl + {}^1/_{200}\,BaSO_4 = 1{,}89\ \text{Grm.}$$

	t_1	t_2	$t_2 - t_1$	Q
Gemengt	15,168	14,712	— 0,456	— 9,33 Cal.
	16,260	15,806	— 0,454	— 9,27
	16,007	15,552	— 0,455	— 9,29
Geschmolzen, frisch	15,676	15,241	— 0,435	— 8,90
„ nach 7 Mon.	19,790	19,380	— 0,410	— 8,39
	19,775	19,366	— 0,409	— 8,37
	19,790	19,382	— 0,408	— 8,35

$$^1/_{200}\,K_2SO_4 + {}^1/_{200}\,BaCl_2 = 1{,}89\ \text{Grm.}$$

Gemengt	16,282	16,322	+ 0,040	+ 0,82
	16,142	16,182	+ 0,040	+ 0,82
Geschmolzen, frisch	16,188	15,760	— 0,428	— 8,76
„ nach 7 Mon.	19,696	19,282	— 0,410	— 8,39
	19,802	19,394	— 0,408	— 8,37
	19,820	19,412	— 0,408	— 8,37

Wie aus diesen Zahlen zu ersehen ist, entspricht die Zersetzung in der Schmelzhitze einigermaassen der in wässriger Lösung; es bildet sich hauptsächlich schwefelsaurer Baryt und Chlorkalium. Unmittelbar lassen sich die Zahlen nicht zu genauer Rechnung benutzen, da sie bei etwas abweichenden Temperaturen gefunden worden sind; unzweifelhaft geht aber doch aus ihnen hervor, dass die Zersetzung nicht ganz vollständig ist, sondern dass sich noch etwas Chlorbarium neben schwefelsaurem Kali unzersetzt halten kann. Will man die Lösungswärme des Gemenges von KCl und $BaSO_4$, d. h. die Lösungswärme des KCl auf 19,7° beziehen, so dienen dazu die ausführlichen Bestimmungen von Winkelmann[1]), welche eine Correction von 0,03 Cal. für KCl und 1° ergeben. Mit derselben und unter Berücksichtigung der Benetzungswärme folgt die Zusammensetzung der Schmelze übereinstimmend zu 90,8 Aeq. $BaSO_4$ und KCl und 9,2 Aeq. BaCl und K_2SO_4.

---

[1]) Pogg. Ann. **149**, 1 (1873).

Aehnlich müssen die folgenden Versuche mit den entsprechenden Natronsalzen berechnet werden.

$$^1/_{100}\,NaCl + ^1/_{200}\,BaSO_4 = 1{,}73\ Grm.$$

	t_1	t_2	$t_2 - t_1$	Q
Gemengt	16,698	16,580	— 0,118	— 2,41 Cal.
	16,896	16,778	— 0,118	— 2,41
Geschmolzen, frisch	16,926	16,812	— 0,114	— 2,33
„ nach 7 Mon.	19,802	19,700	— 0,102	— 2,09
	19,849	19,646	— 0,103	— 2,11
	19,838	19,738	— 0,100	— 2,05

$$^1/_{200}\,Na_2SO_4 + ^1/_{200}\,BaCl_2 = 1{,}73\ Grm.$$

Gemengt	17,222	17,576	+ 0,354	+ 7,25
	17,066	17,420	+ 0,354	+ 7,25
Geschmolzen, sofort	16,710	16,600	— 0,110	— 2,25
	16,926	16,812	— 0,114	— 2,33
„ nach 7 Mon.	20,006	20,904	— 0,102	— 2,09
	29,993	19,889	— 0,104	— 2,13

Hier, wie bei der vorigen Combination zeigen die Schmelzen der reciproken Gemenge identische Lösungswärmen. Ich habe dieselben hier gerade nicht gleich erwartet, da auch über dem Gebläse die Masse nicht klar floss, sondern immer einen ungeschmolzenen Bodensatz enthielt. Derselbe hat indessen die nahezu vollständige Umsetzung nicht beeinträchtigt, denn aus den Zahlen berechnet sich unter Berücksichtigung der oben erwähnten Correctionen ein Gehalt von nur 2,8 Proc. $BaCl_2$ in der Schmelze.

Von den Combinationen der Alkalisalze giebt $K_2SO_4 + Na_2Cl_2$ und umgekehrt kein Resultat, weil die Summen der Lösungswärmen $K_2SO_4 + Na_2Cl_2$ und $K_2Cl_2 + Na_2SO_4$ sehr nahe gleich sind. Dagegen giebt $K_2CO_3 + Na_2Cl_2$ eine genügende Differenz.

$$^1/_{200}\,K_2CO_3 + ^1/_{100}\,NaCl = 1{,}275\ Grm.$$

	t_1	t_2	$t_1 - t_2$	Q
Gemengt	18,082	18,272	+ 0,190	+ 3,68 Cal.
	18,188	18,376	+ 0,188	+ 3,64
	18,254	18,448	+ 0,194	+ 3,76
	18,190	18,382	+ 0,192	+ 3,72

	t_1	t_2	$t_1 - t_2$	Q
Geschmolzen, frisch	13,825	13,756	— 0,069	— 1,41 Cal.
„ nach 7 Mon.	17,734	17,608	— 0,126	— 2,58
	17,812	17,686	— 0,126	— 2,58

$^1/_{100}\,KCl + {}^1/_{200}\,Na_2CO_3 = 1{,}275$ Grm.

Gemengt	17,760	17,586	— 0,174	— 3,56
	17,970	17,792	— 0,178	— 3,64
	17,958	17,782	— 0,176	— 3,60
Geschmolzen, nach 7 Monaten	17,980	17,850	— 0,130	— 2,66
	18,016	17,884	— 0,132	— 2,70
	18,028	17,894	— 0,134	— 2,74

In der ersten Schmelze sind nach diesen Zahlen 86,0 Aeq. KCl und Na_2CO_3, also 14,0 Aeq. NaCl und K_2CO_3 enthalten, in der zweiten 87,7 und 12,3 Aeq.

Endlich habe ich das Schmelzprodukt aus $K_2SO_4 + Na_2CO_3$ und $K_2CO_3 + Na_2SO_4$ calorimetrisch untersucht. Die erhaltenen Zahlen lassen sich indessen den oben über die Schmelze $K_2CO_3 + Na_2CO_3$ und ähnlich mitgetheilten Beobachtungen zufolge nicht zur Berechnung der Umsetzung benutzen, sondern geben nicht viel mehr als einen Anhaltspunkt dafür, dass wirklich alle vier möglichen Salze sich gebildet haben.

$^1/_{200}\,K_2SO_4 + {}^1/_{200}\,Na_2CO_3 = 1{,}40$ Grm.

	t_1	t_2	$t_2 - t_1$	Q
Gemengt	18,608	18,580	— 0,028	— 0,57 Cal.
	18,594	18,568	— 0,026	— 0,53
	18,528	18,504	— 0,024	— 0,49
	18,544	18,516	— 0,028	— 0,57
Geschmolzen, frisch	18,606	18,650	+ 0,044	+ 0,90
„ nach 7 Mon.	18,444	18,474	+ 0,030	+ 0,61
	18,406	18,438	+ 0,032	+ 0,65

$^1/_{200}\,K_2CO_3 + {}^1/_{200}\,Na_2SO_4 = 1{,}40$ Grm.

Gemengt	20,648	20,976	+ 0,328	+ 6,71
	20,632	20,956	+ 0,324	+ 6,63
	20,666	20,996	+ 0,330	+ 6,75
Geschmolzen, nach 7 Monaten	20,300	20,338	+ 0,038	+ 0,78
	20,342	20,376	+ 0,034	+ 0,70

Es scheint sich vorherrschend K_2SO_4 und Na_2CO_3 ge-

bildet zu haben; eine Berechnung wäre illusorisch, da die Voraussetzung, dass die Salze mit gleicher Basis oder gleicher Säure ihre Lösungswärme gegenseitig nicht beeinflussen, hier nicht zutrifft.

Aus dem vorstehend mitgetheilten Zahlenmaterial geht, wie dürftig es auch sei, eine Relation mit Sicherheit hervor, wenn man die Umsetzungsverhältnisse mit der Wärmeentwicklung bei der Bildung der Salze aus ihren Elementen vergleicht: die Salze, welche die grössere Bildungswärme haben, bilden sich in grösserer Menge. Die nachstehende Tabelle enthält unter Q die Summe der Bildungswärmen der festen Salze, bezogen auf Säuren und Basen in wässriger Lösung, und unter P den Procentantheil der beigeschriebenen Salze in der Schmelze.

	P	Q
$BaSO_4 + K_2CO_3$	8,8	36,9 + 13,7 = 50,6 Cal.
$BaCO_3 + K_2SO_4$	91,2	21,9 + 37,7 = 59,6
$BaSO_4 + Na_2CO_3$	38,2	36,9 + 14,6 = 51,5
$BaCO_3 + Na_2SO_4$	61,8	21,9 + 30,9 = 52,8
$BaSO_4 + K_2Cl_2$	90,8	36,9 + 36,3 = 73,2
$BaCl_2 + K_2SO_4$	9,2	25,7 + 37,7 = 63,4
$BaSO_4 + Na_2Cl_2$	97,2	36,9 + 29,9 = 66,8
$BaCl_2 + NaSO_4$	2,8	25,7 + 30,9 = 56,6
$K_2CO_3 + Na_2Cl_2$	13,2	13,7 + 29,9 = 43,6
$K_2Cl_2 + Na_2CO_3$	86,8	36,3 + 14,6 = 50,9
$K_2SO_4 + Na_2CO_3$	>50	37,7 + 14,6 = 52,3
$K_2CO_3 + Na_2SO_4$	<50	13,7 + 30,9 = 44,6

Man überzeugt sich, dass P und Q bei correspondirenden Salzpaaren sich in gleichem Sinne ändern.

Dies Verhalten entspricht ganz der alten Beobachtung, dass die Verbindungen mit grösserer Bildungswärme sich im Allgemeinen mit Vorliebe bilden. Es widerspricht aber durchaus der sehr verfehlten Form, welche Berthelot in seinem „dritten Princip“ (Essai de mécanique chimique, Paris 1879) dieser Erfahrung gegeben hat. Diesem Princip zufolge soll sich die Verbindung mit grösserer Bildungswärme aus-

schliesslich bilden, und chemische Gleichgewichte können sich nur in Ausnahmefällen herstellen, wo die reagirenden Stoffe theilweise dissociirt[1]) sind. Das heisst aber nichts anderes, als den ganzen Fortschritt über die starre Bergmann'sche Affinitätstheorie, die wir Berthelot's genialem Landsmann C. L. Berthollet verdanken, annulliren. Bekanntlich ist Berthelot in letzter Zeit dahin gelangt, auch die stabilsten Verbindungen als theilweise dissociirt anzusehen, um die Reactionen, die seinem Princip entgegen sind, erklären zu können, wodurch das Princip seine Bedeutung zur Vorausbestimmung der Reactionen allerdings gänzlich verliert.

Dorpat, October 1881.

Ueber das Phrenosin, einen neuen stickstoffhaltigen phosphorfreien specifischen Gehirnstoff;

von

J. L. W. Thudichum.

Darstellung. Zur Darstellung des Phrenosins benutzt man die weisse Materie, welche sich aus heissen Alkohol-Auszügen des Gehirns beim Kühlen absetzt. Dieselbe wird auf einem Tuch gesammelt, gepresst und mit grossen Mengen Aether vollständig erschöpft. Wird sie dann aus Alkohol

[1]) Ich kann nicht umhin, gelegentlich auf den beständigen Missbrauch des Wortes Dissociation hinzuweisen, der seit einiger Zeit in chemischen Schriften zu Tage tritt. Statt dasselbe bei seiner ursprünglichen Bedeutung chemische Zersetzung durch Wärme zu lassen, wendet man es mit erstaunlicher Vorliebe in allerlei Fällen an, wo theilweise Zersetzungen stattfinden, seien dieselben auch durch irgend welche andere Agentien veranlasst. Namentlich werden die Zerlegungen durch die chemische Wirkung des Wassers beinahe ausnahmelos fälschlicher Weise „Dissociation" genannt.

umkrystallisirt, so stellt sie die Substanz dar, welche Cerebrot, cerebrische Säure, Cerebrin und Protagon genannt worden ist. Sie lässt sich durch fractionirte Lösung und Fällung in Weingeist oder Alkohol in eine grosse Zahl von Produkten spalten, in welchen der Phosphor von 0,1 pCt. bis beinahe 3,0 pCt. schwanken kann. Ausserdem enthält sie Alkalien und Erden, namentlich Kali, in Mengen, welche von Spuren bis zu 1,6 pCt. wechseln.[1])

Es ist also nicht schwer, vermittelst dieser Fractionirung eine kleine Menge von Substanz mit sehr niedrigem Phosphorgehalt zu isoliren, und diese durch Wiederholung des Processes noch ferner von Phosphor zu befreien, bis sie nur noch wenige Zehntausendstel davon enthält. Allein dabei sammelt sich der Phosphor in den anderen Portionen an, die vielleicht neun Zehntel des Materials betragen. Und diese letzteren von Phosphorsubstanz zu befreien, ist keine leichte Aufgabe. Es würde mich hier zu weit führen, die Einzelheiten der Processe zu beschreiben, vermöge derer ich diese Schwierigkeit überwunden habe.[2]) Ich muss mich begnügen, die Principien anzugeben, auf welche dieselben gegründet sind. Die phosphorhaltigen Substanzen sind in kaltem absolutem Alkohol viel löslicher, als die Cerebrinsubstanzen. Man krystallisirt daher aus absolutem Alkohol so oft um, als die Mutterlauge noch Niederschläge mit alkoholischem Platinchlorid, oder weingeistiger Lösung von Cadmiumchlorid giebt. Diese Mutterlaugen haben ausserdem noch den Vortheil, dass sie bei langem Stehen beinahe reines Kerasin im krystallisirten Zustand absetzen. Wenn sich der Phosphor in der zu reinigenden Substanz nicht mehr vermindert, wird ihre Lösung mit Bleizucker in Alkohol behandelt. Dadurch wird abermals phosphorhaltige Substanz ausgefällt, allein auch die cerebrinige Säure, welche keinen

[1]) Man sehe die Einzelheiten dieser Thatsachen in dem Artikel: „Note and Experiments on the alleged Existence in the Brain of a Body termed Protagon." Ann. of Chem. Med. 1, 254 (1879).

[2]) Nähere Beschreibung derselben in den im nächsten Artikel angeführten Reports etc. für 1879, und in Ann. Chem. Med. 2, 1 (1881).

Phosphor enthält, fällt zum Theil dabei nieder. Nach Entfernung des Bleis aus dem kochenden Filtrat wird die gelöst bleibende Substanz wieder isolirt, mit Alkohol gelöst, mit viel weingeistiger Lösung von Cadmiumchlorid gemischt und erkalten gelassen. Der Absatz wird vom Alkohol befreit, in Aether suspendirt und mit Schwefelwasserstoff behandelt. Dabei wird fast alle phosphorhaltige Substanz in Form einer merkwürdigen Verbindung[1]) mit Schwefel-Cadmium mit kanariengelber Farbe von dem Aether gelöst, während die Cerebrinsubstanz mit dem überschüssigen Schwefelcadmium ungelöst bleibt; von dem letzteren wird sie dann durch kochenden Alkohol getrennt. Man hat nun eine Mischung von Phrenosin, Kerasin und cerebriniger Säure vor sich, aus welcher man das Phrenosin durch fractionirte Krystallisation abscheidet. Man löst die Mischung in viel absolutem Alkohol auf und lässt langsam auf 28° erkalten. Dann trennt man Lösung vom Niederschlag so schnell als möglich. Der Niederschlag besteht hauptsächlich aus Phrenosin, die Lösung enthält hauptsächlich Kerasin und cerebrinige Säure. Phrenosin so isolirt und noch sieben Mal auf dieselbe Weise umkrystallisirt, ist bis auf weniger als ein Procent Beimischung rein.

Eigenschaften. Das so dargestellte Phrenosin ist ganz weiss, geschmack- und geruchlos. Es wird aus seiner Lösung in absolutem Alkohol in weissen Rosetten abgesetzt, die viel opaker als Niederschläge anderer Cerebrinsubstanzen und daher mit dem Auge oder dem Mikroskop leicht zu erkennen sind: Das Phrenosin schwillt beim Kochen mit Wasser nicht auf, wird nicht stärkekleisterartig wie die ungereinigte Cerebrinsubstanz, sondern bleibt pulverig, und wird nur ein klein wenig flockiger. Mit Vitriolöl bei gewöhnlicher Temperatur übergossen, wird es erst gelb, und geht in Lösung, dann wird die Lösung purpurfarbig und scheidet Flocken ab. Bei der Elementaranalyse giebt es Zahlen, deren Durchschnitt zur Formel $C_{41} H_{79} NO_8$ führt. Dabei wird der Stickstoff als Ammoniak etwas zu niedrig, aber als Gas etwas zu hoch

[1]) Reports etc. New Series No. III. S. 169 (1874).

gefunden, selbst wenn die Verbrennung im Vacuum ausgeführt wird. Beim Erhitzen in der Proberöhre schmilzt das Phrenosin mit Veränderung, giebt unter heftigem Kochen viel Wasser ab und wird in eine in Alkohol ganz unlösliche, in Aether leicht lösliche braune Masse verwandelt. Beim Erhitzen mit kaustischem Baryt, namentlich unter Druck, wird es schnell zersetzt, und je nach der Dauer des Erhitzens werden drei, vier oder fünf Produkte erhalten, deren zwei Alkaloïde, zwei Säuren sind, während eins ein Zucker ist. Beim Erhitzen mit sehr verdünnter Schwefelsäure unter Druck werden, bei sehr langer Dauer des Processes, nur drei Hauptprodukte erhalten, ein Zucker, eine Säure und ein Alkaloïd, das letztere als schwefelsaures Salz. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure in Alkohol wird das Phrenosin schnell zersetzt; es bildet sich der Aethyläther einer Fettsäure und das Sulfat eines Alkaloïds. Ich werde diese Produkte im Folgenden näher beschreiben.

Zersetzung des Phrenosins durch Schwefelsäure. Bei meinen Versuchen[1]) wurden meistens 30 Grm. Phrenosin mit mehr als dem zehnfachen Gewicht (353 Ccm.) Schwefelsäure von 2 pCt. Stärke gemischt, in eine bleierne Röhre eingeschlossen und während 24 Stunden auf 130° erhitzt. Dann wurde die Röhre geöffnet und die Flüssigkeit entfernt; die Röhre wurde dann mit frischer Säure von derselben Stärke gefüllt, geschlossen und abermals während 24 Stunden auf 130° erhitzt. Wenn die der Röhre entzogene Flüssigkeit nach geeigneter Behandlung und Concentration keine Reaction auf Zucker mehr gab, wurde die Chemolyse als beendigt betrachtet. Der Process dauerte bei jeder Röhre wenigstens 14, bei einigen Röhren 17 Tage, bei wenigen sogar 24 Tage.

Die aus der Röhre entfernte Säure wurde alsbald mit kohlensaurem Baryt behandelt, und das Filtrat wurde in einer Flasche unter vermindertem Luftdruck bei 30° bis 40° eingedampft. In dem Rückstand bildeten sich beim Stehen Krystalle; diese waren sehr hart und liessen sich von ihrer

[1]) Siehe nähere Beschreibung in Ann. Chem. Med. 2, 8 (1881).

Mutterlauge durch Abspülen mit ein wenig Wasser leicht trennen.

Cerebrose, ein neuer krystallisirender Zucker, $C_6H_{12}O_6$. Die Krystalle wurden in Wasser gelöst, die Lösung wurde mit etwas Thierkohle behandelt und abermals im Vacuum verdampft. Es wurden weisse, harte Krystalle erhalten, die jedoch so klein waren, dass man sie nicht krystallographisch bestimmen konnte. Die Mutterlauge erstarrte zu einem Krystallbrei. Die Krystalle gaben bei der Analyse Zahlen, welche zur Formel $C_6H_{12}O_6$ führten. Dieselben Zahlen wurden bei der Analyse des Rückstandes von der ersten, unkrystallisirbaren Mutterlauge erhalten. Die Cerebrose wird durch die Fehling'sche Flüssigkeit oxydirt, und zwar scheint eine gewisse Menge derselben, welche fünf Theile Glukose zur vollständigen Entfärbung bedarf, sechs Theile Cerebrose zur Erreichung desselben Effectes zu erfordern. Die wässrige Lösung der Cerebrose dreht den polarisirten Lichtstrahl nach rechts, und zwar ist die sogenannte specifische Rotation $= +70^0\,40'$. Unmittelbar nach der Lösung ist die Rotation ein wenig höher, wird aber nach 24 Stunden beständig. Cerebrose wird durch basisches Bleiacetat oder durch Bleizucker und Ammoniak vollständig aus ihrer Lösung in Wasser niedergeschlagen. Sie ist in Weingeist löslich, sehr wenig löslich in absolutem Alkohol. Eine Reihe untergeordneter Reactionen derselben sind bereits in Reports etc., New Series, No. VIII, S. 140 (1876) beschrieben. Mit Gallensäuren, Oelsäure und dem unten zu beschreibenden Sphingosin giebt die Cerebrose in Gegenwart von Vitriolöl die Pettenkofer'sche Reaction.

Cerebrosische Säure, $C_6H_{10}(H_2)O_6$. Durch langes Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 120° wird die Cerebrose zuerst in einen unkrystallisirbaren Syrup, später in eine Säure verwandelt. Die letztere liefert ein Barytsalz, welches 43,50 pCt. Barium enthält, und daher wahrscheinlich nach der Formel $C_6H_{10}BaO_6$ zusammengesetzt ist. Diese Säure reducirt die alkalische Kupferlösung nicht, giebt aber, wie die Cerebrose, mit den sonst noch erforderlichen Reagentien die Pettenkofer'sche Probe. Erhitzt man Phre-

nosin mit verdünnter Schwefelsäure unter Druck bei 130° so lange, bis es ganz zersetzt ist, aber ohne die Schwefelsäure zu wechseln, so erhält man gar keine Cerebrose, sondern nur cerebrosische Säure neben einigen Anhydriden, Caramelen der Cerebrose, des Psychosins und des Phrenosins selber, und anderen zu beschreibenden Produkten.

Sphingosin, ein neues Alkaloïd, $C_{17}H_{35}NO_2$. Der feste Rückstand von der Chemolyse des Phrenosins in den oben beschriebenen Bleiröhren wird mit Wasser gewaschen, in heissem Weingeist aufgelöst und mit Thierkohle entfärbt. Die Lösung wird dann zur Trockne verdampft und der gepulverte Rückstand mit Aether erschöpft. Eine neue Fettsäure, die Neurostearinsäure, geht in Lösung, während das Sphingosin als schwefelsaures Salz ungelöst zurückbleibt. Dieses ist auch beinahe unlöslich in Alkohol. Um die freie Base zu erhalten, muss man das Sulfat in Wasser vertheilen und einige Zeit erwärmen, um es aufquellen zu lassen. Man setzt dann viel kaustisches Alkali zu der Mischung und erhitzt, bis die Base als Oel auf die Oberfläche der alkalischen Lösung steigt. Man kann nun das Oel abheben. Lässt man es auf der Mischung erkalten, so vertheilt es sich zum Theil wieder in Flocken in der Flüssigkeit. Man kann es dann durch Aether mit gelinder Bewegung ausziehen. Es ist jedenfalls gut, das Oel sowohl in Aether, als in absolutem Alkohol aufzulösen, weil dadurch Reste von Sulfat entfernt werden.

Aus seiner Lösung in Alkohol oder Aether wird das Sphingosin durch Schwefel- oder Salzsäure als Salz der respectiven Säure gefällt. Die Lösungen hinterlassen es beim Verdampfen im krystallinischen Zustand. Es ist unlöslich in Wasser; seine Salze sind aber darin mehr oder weniger löslich. Mit Vitriolöl allein giebt es keine purpurne Reaction; wird der Mischung jedoch eine dicke Lösung von Zucker oder Cerebrose zugesetzt, so erscheint die Purpurfarbe augenblicklich. Bei der Elementaranalyse giebt das Sphingosin Zahlen, welche zur Formel $C_{17}H_{35}NO_2$ führen. Es ist indessen leichter, die Base als Sulfat zu analysiren, wobei Zahlen gefunden werden, welche mit der Theorie äus-

serst genau übereinstimmen. Das Sulfat enthält 14,37 pCt. SO_4, und seine Formel ist daher $2(C_{17}H_{35}NO_2) + H_2SO_4$. Das salzsaure Sphingosin, $C_{17}H_{35}NO_2 + HCl$, krystallisirt in speerförmigen Nadeln, ist etwas löslich in Alkohol, mehr löslich in warmem als kaltem Wasser. Doppelsalze mit metallischen Chloriden sind nur schwer zu erhalten. Die Salze werden in Gegenwart freier Säure löslich oder löslicher; es ist nicht unwahrscheinlich, dass neutrale, saure und basische Salze dargestellt werden können. Auch mit kaustischem Kali verbindet sich Sphingosin (in Aether) bei Abwesenheit allen Wassers.

Neurostearinsäure, eine neue Fettsäure, $C_{18}H_{36}O_2$. Die Aetherlösung, welche von dem Sphingosinsulfat abfiltrirt worden ist, setzt nach Concentration und Abkühlen eine krystallinische Masse ab. Diese wird isolirt und in Barytsalz verwandelt. Das letztere wird mit kochendem Alkohol erschöpft und dann mit Weinsäure und Wasser zersetzt. Aether nimmt nun eine Säure auf, welche weiss, fein krystallisirt ist, bei der Analyse Zahlen giebt, die zur Formel $C_{18}H_{36}O_2$ führen, und viele Salze liefert. Ihre merkwürdigste Eigenschaft ist, dass die Säure erst bei 84° schmilzt. Die ihr isomere Stearinsäure schmilzt schon bei 69,5°. Wir haben also hier das merkwürdige Phänomen der Isomerie, von welcher in der Thierchemie seither, wenn überhaupt welche, nur sehr wenige Beispiele existiren. Man wird an die Milchsäure denken. Ich habe letzthin gezeigt[1]), dass es drei isomere Cholsäuren giebt. Auch habe ich zwei isomere Leucine aus Eiweisssubstanzen dargestellt. Diese Thatsachen mahnen zu eingehenden Forschungen über dieses Phänomen, welches gegenwärtig, nach meiner Ansicht, dem Fortschritt der Thierchemie Hindernisse in den Weg legt.

Psychosin, eine neue Base, $C_{23}H_{45}NO_7$. Wenn man das Phrenosin nur kurze Zeit mit zersetzenden Reagentien behandelt, so wird weder Cerebrose noch Sphingosin, sondern eine complicirter als das letztere zusammengesetzte Base erhalten. Dieselbe, bereits von mir im Jahre 1876

[1]) Ann. Chem. Med. 2, 277 ff. (1881).

beschrieben[1]), habe ich Psychosin benannt. Man erhält sie, indem man Phrenosin mit seinem doppelten Gewicht krystallisirten Barythydrats und seinem gleichen Gewicht Wasser unter Druck während zwei bis drei Stunden auf 100° bis 120° erhitzt. Aus dem vom kaustischen Baryt durch Wasser befreiten Produkt wird durch kalten Alkohol das Psychosin ausgezogen. Es krystallisirt aus dem concentrirten Alkoholauszug. Es wird am besten durch Auflösen in verdünnter wässriger Salpetersäure, Fällen durch Phosphormolybdänsäure, Zersetzen des Niederschlages mit Baryt etc. gereinigt. Auch kann man es in Wasser und Salzsäure auflösen, filtriren und durch wenig Ammoniak oder Kali fällen. Allein das so gefällte Alkaloïd ist hydratisirt, sehr voluminös und kaum zu trocknen. Das Alkaloïd hat viele merkwürdige Eigenschaften. So z. B. wird es durch überschüssige Salpetersäure und Salzsäure aus seinen Lösungen vollständig gefällt. Mit Vitriolöl ein wenig erwärmt, giebt es ohne Zuckerzusatz die Purpurfarbe. Wird es mit verdünnter Schwefelsäure lange unter Druck auf 120° erhitzt, so zerfällt es in Cerebrose und Sphingosin. Für sich erhitzt liefert es eine tiefbraune Substanz, welche ein Anhydrid, Caramel des Psychosins ist. Man kann Psychosin auch durch etwa einstündiges Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Phrenosin mit Schwefelsäure darstellen. Es bildet sich Neurostearinsäureäther, der in kaltem Weingeist wenig löslich ist, und schwefelsaures Psychosin, welches in Lösung bleibt. Man behandelt die Lösung mit Aetzkalk in Pulverform. Die abfiltrirte Alkohollösung von Psychosin (mit ätherschwefelsaurem Kalk) wird verdampft; das stärkeartige Psychosin wird dann durch einen der oben beschriebenen Processe gereinigt. Von Sphingosin wird es durch Behandeln mit Salzsäure befreit; das salzsaure Sphingosin ist bei 0° in Wasser wenig löslich.

Ich habe hier noch einige Produkte zu erwähnen, die bei allen Chemolysen des Phrenosins in kleinen Mengen

---

[1]) Reports etc. New Series No. VIII, S. 135 ff. (1876).

erhalten werden, aber auch in grösseren Quantitäten dargestellt werden können.

Hydrat des Phrenosins. Wenn das Phrenosin in Weingeist oder Wasser nur kurze Zeit mit etwas Schwefelsäure erhitzt wird, so nimmt es Wasser auf, ohne etwas abzugeben; die Zusammensetzung dieses Körpers scheint der Formel $C_{41} H_{81} NO_9$ zu entsprechen.

Aesthesin, ein neues schwach basisches Produkt, $C_{35} H_{69} NO_3$. Nach der ersten Hydratation wird aus Phrenosin die Cerebrose abgespalten, und es bleibt ein in Aether lösliches Produkt, welches in sechsseitigen Tafeln krystallisirt, die so dünn und gekrümmt sind, dass sie unter dem Mikroskop als sichelförmige Nadeln erscheinen. Für sich mit Schwefelsäure erwärmt, giebt diese Substanz keinen Purpur, aber bei Zusatz von Zucker oder Cerebrose sogleich. Bei der Elementaranalyse giebt sie Zahlen, welche zur Formel $C_{35} H_{69} NO_3$ führen. Es ist also Phrenosin, von welchem die Elemente der Cerebrose abgespalten worden sind.

Neurostearinsäureäther,

$$C_{20} H_{40} O_2 \text{ oder } C_2 H_5, C_{18} H_{35} O_2.$$

Dieser Aether wird durch Kochen von Phrenosin mit schwefelsäurehaltigem Alkohol direct und schnell erhalten. Er wird gereinigt: durch Lösen in Aethyläther und Schütteln der Lösung mit verdünnter Natronlauge, Abdestilliren des Aethyläthers und mehrmaliges Umkrystallisiren des Neurostearinsäureäthers aus Alkohol. Dieses Produkt wird nun im Vacuum destillirt. Das reine Produkt liefert bei der Analyse Zahlen, welche genau mit der Formel $C_{20} H_{40} O_2$ stimmen. Bei der Zersetzung mit kaustischem Alkali unter Druck wird Alkohol und Neurostearinsäure erhalten.

Caramel des Phrenosins. Wird Phrenosin in einem Liebig'schen Trockenapparat im Oelbad auf 150°—200° erhitzt, während ein trockner Luftstrom über dasselbe streicht, so verliert es nach mehreren Stunden, unter Schmelzung und Braunfärbung, je nach Umständen in verschiedenen Experimenten 10 bis 12 pCt. an Gewicht. Es wird etwas braune Materie verflüchtigt, aber das gesammelte Wasser beträgt

$4^1/_2$ Mol. auf ein Mol. des Phrenosins. Man kann daher annehmen, das Produkt sei ein Caramel, hervorgebracht aus Phrenosin durch den Verlust von vier Mol. Wasser, und dass seine Zusammensetzung durch die Formel $C_{41}H_{71}NO_4$ ausgedrückt werde. Es ist vollständig in Aether löslich und daraus zum Theil durch Alkohol fällbar.

Das Phrenosin wird leicht nitrirt und bromirt.

Constitution des Phrenosins. Nach dem Obigen ist das Phrenosin ein Körper, der sich als durch Zusammentreten einer Base, einer Säure und eines Zuckers unter Ausscheidung von Wasser entstanden denken lässt, gemäss der folgenden Formel:

1 Mol.	Sphingosin	$C_{17}H_{35}$	NO_2
+ 1 Mol.	Neurostearinsäure	$C_{18}H_{36}$	O_2
+ 1 Mol.	Cerebrose	C_6H_{12}	O_6
— 2 Mol.	Wasser	H_4	O_2
Lässt ein Mol.	Phrenosin	$C_{41}H_{74}$	NO_8

Analytisch dargestellt ist die Gleichung wie folgt:

$$C_{41}H_{79}NO_8 + 2H_2O = C_{17}H_{35}NO_2 + C_{18}H_{36}O_2 + C_6H_{12}O_6.$$

Psychosin entsteht aus Phrenosin nach der Gleichung:

$$C_{41}H_{79}NO_8 + H_2O = C_{23}H_{45}NO_7 + C_{18}H_{36}O_2.$$

Aesthesin entsteht aus Phrenosin nach der Formel:

$$C_{41}H_{79}NO_8 + H_2O = C_{35}H_{69}NO_3 + C_6H_{12}O_6.$$

Psychosin spaltet sich nach der Gleichung:

$$C_{23}H_{45}NO_7 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{17}H_{35}NO_2.$$

Aesthesin spaltet sich nach der Formel:

$$C_{35}H_{69}NO_3 + H_2O = C_{17}H_{35}NO_2 + C_{18}H_{36}O_2.$$

Bemerkungen zu der Abhandlung: „Ueber einige neue Gehirnstoffe. Von Eugen Parcus“;

von

J. L. W. Thudichum.

Im 24. Bande dieses Journals, S. 310—340 hat Herr Eugen Parcus eine Abhandlung über die im Gehirn höherer Thiere vorkommenden phosphorfreien und stickstoffhaltigen Substanzen, deren Complex in chemischen Schriften nicht selten als Cerebrin bezeichnet wird, veröffentlicht. Die der Abhandlung zu Grunde liegenden Untersuchungen sind in der chemischen Abtheilung des physiologischen Instituts zu Leipzig auf Anregung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. Drechsel ausgeführt worden. Im Laufe der Abhandlung wird auch meiner Untersuchungen über Gehirnstoffe Erwähnung gethan, und zwar auf eine Weise, die mich in Erwägung der eben berührten Umstände nöthigt, den Inhalt der Abhandlung einer näheren Betrachtung zu unterziehen.

Herr Parcus beginnt seine Darstellung mit einer Einleitung, derart sie den meisten, namentlich den in Deutschland erschienenen Versuchen über Gegenstände der Chemie des Gehirns vorangeschickt zu werden pflegt. Man könnte dieser Einleitung kaum zum Vorwurf machen, dass sie nicht vollständig ist, dass sie z. B. der Entdeckung der grossen Menge von Phosphor im Hirn durch Hensing (1715), der ersten Untersuchung der Hirnasche durch Spielmann (1766) und der Untersuchungen des ganzen Gehirns von Mönch, Gurman, Buerhus und Thouret (1790) keine Erwähnung thut, wenn nicht auch die wichtigen Arbeiten von Gobley (1846—1856), auf denen unsere Kenntniss der phosphor- und stickstoffhaltigen Substanzen beruht, wie gewöhnlich, mit Stillschweigen übergangen wären. Einige Kenntniss derselben hätte den Autor vor manchen seiner Darstellung anhaftenden Irrthümern beschützen können. Das Lecithin z. B. ist von Gobley entdeckt und benannt worden; die drei Hauptconstituenten desselben, die Glycerinphosphorsäure, die

Margarin- und Oelsäure sind von ihm daraus abgespalten und in reinem Zustand dargestellt worden. Aber Herr Parcus schreibt die Entdeckung des Lecithins einem Autor zu, welcher erst 18 Jahre nach Gobley zu arbeiten anfing (Diaconow 1868). Derartigen neuen Entdeckungen begegnen wir nicht selten in den Publicationen einer kleinen Gruppe von Leuten, welche nur das zu glauben vorgeben, was sie selbst zu Papier gebracht, aber auch hierin keine Consequenz zeigen, und z. B. Protagon erst als Entdeckung preisen, und dann, wenn es das zum zweiten Male entdeckte Lecithin zu preisen gilt, als Irrthum verwerfen. Weder Lecithin, noch Protagon, noch Cerebrin waren Entdeckungen dieser Schule.

Was Herr Parcus über das sogenannte Protagon sagt, zeigt, dass er empfänglich ist für die Resultate von Arbeiten, welche den seinen ähnlich sind. Er meint z. B., es sei in neuester Zeit gelungen, das Protagon „rein darzustellen". Zwar entgehen ihm die Aehnlichkeiten zwischen den Produkten, welche von ihren Darstellern Protagon genannt werden, mit der cerebrischen Säure von Fremy und v. Bibra nicht; er hätte nur auch Gobley's Cerebrin, und Thomson's cerebrische Säure zum Vergleich heranziehen, und anstatt die Resultate von vier Autoren auf zwei Tabellen zu vertheilen, die Resultate von sechs Autoren in einer Tabelle zusammenstellen sollen; dann würde ihm der Schlüssel zu einer richtigen Beurtheilung des Protagons nicht entgangen sein.

Da ich die Hypothese vom Protagon einer ausführlichen Experimentalkritik[1]) unterworfen habe, gelegentlich welcher 21 Präparate zur Analyse kamen, so ist es überflüssig, hier auf dieselbe weiter einzugehen. Das Resultat dieser Untersuchung ist dasselbe, wie das meiner früher veröffentlichten Arbeiten, wonach das Protagon eine Mischung aus mehreren stickstoffhaltigen, phosphorfreien, mit mehreren stickstoff- und

[1]) „Note and Experiments on the alleged Existence in the Brain of a Body termed Protagon." Annals of Chemical Medicine, including the Application of Chemistry to Physiology, Pathology, Therapeutics, Pharmacy, Toxicology and Hygiene. Bd. 1, S. 254—263. London 1879.

phosphorhaltigen Substanzen und damit verbundenen kleinen Mengen von Alkalien und Erden ist. Dies ist auch von einem der Herren Protagonisten jetzt praktisch zugegeben, indem er vermittelst des von mir angegebenen Processes der fractionirten Lösung und Fällung aus seinem sogenannten Protagon eine phosphorfreie Substanz ausgezogen hat, die er zwar „Pseudo-Cerebrin“ nennt, welche aber nichts weiter ist, als das von mir entdeckte und genau beschriebene Phrenosin.

Was Herr Parcus S. 311 und 315 über Processe und Resultate anderer Forscher sagt, hätte jedenfalls genauer sein sollen, als es ist; so z. B. müsste erst bewiesen werden, dass das Lecithin, obwohl es nicht sehr beständig ist, sich durch Kochen mit Alkohol so total zersetzt, wie Herr Parcus S. 311 annimmt. Nach meinen Erfahrungen hält Lecithin Kochen mit Alkohol so gut aus, dass man es mit Hülfe von Cadmiumchlorid leicht rein darstellen kann. Nur in sauren Lösungen wird es schnell zersetzt. In der Vauquelin'schen „weissen Materie“ sind Zersetzungsprodukte der phosphorhaltigen Substanzen nicht enthalten.

In der That, der Leser, welcher mit der Literatur der Forschungen über die Chemie des Gehirns vertraut ist, wird hier und da zur Vermuthung kommen, dass Herr Parcus seine Angaben nicht aus Originalquellen, sondern aus sehr mangelhaften Berichten und Auszügen, oder gar aus trüben Handbüchern geschöpft habe. So führt er von Müller nur die zweite Abhandlung in Liebig's Annalen **105**, 361 (1858) an, während er die erste in denselben Annalen **103**, 131 (1857) gedruckte nicht anführt. Nun kann die zweite nicht ohne die erste verstanden werden, und wer die zweite liest, dem kann die Existenz der ersten als Vorbedingung des Verständnisses der zweiten nicht entgehen. Wie dem auch sei, es ist nicht leicht verständlich, wie Herr Parcus die cerebrische Säure Frémy's als Ausgangspunkt der Untersuchung Müller's ansehen kann, wenn Müller selbst angiebt, dass er die Experimente Liebig's und Bibra's zu wiederholen und zu erweitern getrachtet habe. Auch scheint es ihm entgangen zu sein, dass Müller nach zwei Methoden arbeitete; bei der einen wurde Baryt, bei der anderen Bleizucker verwandt.

Nach meiner Ansicht war die Untersuchung Müller's eine verdienstvolle Arbeit, die namentlich die Wahrscheinlichkeit der Existenz von phosphorfreien Substanzen im Gehirn zum Bewusstsein vorurtheilsfreier Forscher brachte. Dabei ist es relativ ohne Bedeutung, ob Müller's Cerebrin ein Educt oder Operationsprodukt war; es hätte sogar nur eine Hypothese sein und doch zu den Resultaten leiten können, zu denen es geführt hat. Die Müller'sche Untersuchung wäre ohne Zweifel noch viel fruchtbarer gewesen, hätte ihr Autor nicht die acht Jahre älteren Untersuchungen Gobley's beinahe gänzlich vernachlässigt. Müller's flüchtige Anspielung auf Gobley's Cerebrin dürfte kaum als ein Resultat von Studien zu betrachten sein.

Der Name Cerebrin war zuerst von Kühn (1828) benutzt worden, um ein aus Gehirn erhaltenes Produkt zu bezeichnen, das wahrscheinlich aus einer Mischung von phosphorhaltigen Substanzen mit Cholesterin bestand. Derselbe Name wurde dann (1830) von Lassaigne gewählt, um einen Alkoholauszug aus Nervensubstanz zu bezeichnen. Sodann brauchte ihn Gobley (1850), um jenes von ihm erhaltene Produkt zu benennen, welches, wie die Analysen zeigen, mit der cerebrischen Säure Frémy's und Bibra's und Anderer, und sodann mit dem Protagon in der Hauptsache identisch ist. Gobley wusste wohl, dass dieses Cerebrin vom Lecithin verschieden sei, und dass der darin enthaltene Phosphor von Lecithin nicht herrühren könne. Zum vierten Male endlich holte Müller den Namen Cerebrin als Kennzeichen seiner neuen Substanz herbei, die er des Phosphors entledigt hatte. Er fand nach seinen Analysen die empirische Formel $C_{34}H_{33}NO_6$. Herr Parcus unterlässt, wie vor ihm z. B. Gorup-Besanez[1]) und Andere, den Leser aufmerksam zu machen, dass in dieser Formel alte Aequivalentgewichte gebraucht sind mit C = 6 und O = 8; in einer Abhandlung aber, in welcher Atomgewichte mit C = 12 und O = 16 gebraucht werden, sollte die Zusammensetzung dieses Körpers durch die Formel $C_{17}H_{33}NO_3$ ausgedrückt werden.

[1]) Zoochem. Analyse S. 156 (1871).

Auf S. 315 endlich erwähnt Herr Parcus einige meiner Arbeiten auf diesem Gebiete, und citirt als seine Quelle: Chemical News 31, 112. S. 331 berechnet er auch Procente aus meinen Formeln. Er kommt dann zu dem Schluss (S. 332), ich hätte „entweder zersetzte, oder doch stark verunreinigte Cerebrine beschrieben.“ Aus diesen Angaben geht hervor, dass ihm meine Untersuchungen weder durch Auszüge, noch in den Originalen[1]) bekannt sind. Wir werden nun in der

[1]) Meine Untersuchungen über das Gehirn sind beschrieben in:

1) Researches on the Chemical Constitution of the Brain. Appendix No. 5 to Reports of the Medical Officer of the Privy Council and Local Government Board. New Series No. III. Report to the Lords of the Council on Scientific Investigations, made under their Direction, in aid of Pathology and Medicine. Presented to both Houses of Parliament by Command of Her Majesty. London. Printed by George E. Eyre & W. Spottiswoode for Her Majesty's Stationery Office. S. 113—247 (1874).

Diese Berichte sind als Blaubücher derjenigen Abtheilung des Ministeriums des Innern, welcher die Sorge für die öffentliche Gesundheit obliegt, bekannt (Bluebooks on Public Health). Dieselben werden von Amtswegen nach der Publication mit grosser Liberalität an Bibliotheken und Behörden verschenkt, sind aber auch bei dem Parlaments-Buchhändler Hansard, 32 Abingdon Street, Westminster, und 13 Great Queen Street, Bloomsbury zu kaufen, und daher durch jeden Buchhändler zu beziehen. Ich werde sie im Folgenden abgekürzt als Reports etc. bezeichnen.

2) Provisional Statement of Researches in Physiological Chemistry. Reports etc. New Series No. VI. 1875. App. No. 5, S. 209—215.

3) Further Researches on the Chemical Constitution of the Brain. Reports etc. No. VIII. 1876. App. No. 6, S. 117—149.

4) Further Researches in Chemical Biology. Seventh Annual Report of the Local Government Board 1877—1878. Supplement containing the Report of the Medical Officer for 1877. London 1878. App. B. No. 2, S. 281—379. (Vierzehn Abhandlungen, darunter vier über Gehirnstoffe.)

5) Further Researches on the Chemical Constitution of the Brain and of the Organoplastic Substances. Ninth Ann. Rep. of the Loc. Gov. Board 1879—1880. Supplement containing the Rep. of the Med. Officer for 1879. London 1880, S. 143—206.

Die Abhandlungen unter 5), welche hauptsächlich das Gehirn betreffen, sind wieder gedruckt in den von mir herausgegebenen, bereits oben citirten Annals of Chemical Medicine, Bd. 2, S. 1—53. London

Folge sehen, wie dieser Mangel an Literaturkenntniss die Sachkenntniss und Sachbehandlung des Herrn Parcus beeinträchtigt.

Es ist zu bedauern, dass er den vier verschiedenen Dingen, welche, wie oben nachgewiesen worden ist, von vier Autoren Cerebrin genannt worden sind, noch ein fünftes Ding unter demselben Namen zufügt. Nach dem in der Literatur angenommenen Gebrauch sollte, angenommen die drei ersten Cerebrine wären aus der Categorie der chemischen Individuen beseitigt gewesen, nur eine Substanz Cerebrin benannt werden, welche mit Müller's Cerebrin, $C_{17}H_{33}NO_3$, identisch ist, oder derselben doch sehr nahe steht. Man könnte

---

1881. Daselbst S. 163—171 ist auch ein Artikel: „Ueber die Basen und Salze, welche in Verbindung mit den Educten des Gehirns gefunden werden" zu lesen.

Die gesammten Abhandlungen in den Reports etc. füllen 333 eng gedruckte Seiten. Der Bericht unter 1) enthält: a) eine Darstellung des allgemeinen Verfahrens zur Trennung der Gehirnstoffe; b) Beschreibung der phosphor- und stickstoffhaltigen Educte, der Kephaline, Myeline und Lecithine; c) Beschreibung der phosphorfreien stickstoffhaltigen Educte, der Cerebrine, Phrenosine und Kerasine; d) Wörterbuch der Synonyme und Homonyme; e) einen nach den Originalquellen ausgearbeiteten vollständigen Bericht über frühere Untersuchungen, bei dessen Abfassung ich bemüht war, alle Angaben der Autoren möglichst zu würdigen und zu erklären. Bericht 2) ist nur eine vorläufige Mittheilung. Bericht 3) beschreibt neben Anderem die Isolirung eines Zuckers, der Cerebrose, und einer Base, des Psychosins, aus den Spaltungsprodukten der phosphorfreien Hirnstoffe. Hier wird auch die Methode beschrieben, vermöge deren man aus dem specifischen Gewicht des ganzen Gehirns einerseits, und der grauen und weissen Substanz andererseits die relativen Mengen von grauer und weisser Substanz finden kann, eine Methode, welche vier Jahre später ein Herr Danilewsky als seine neue Entdeckung beschrieben hat. Unter den 14 Abhandlungen des Berichts 4) ist diejenige für unseren gegenwärtigen Zweck die wichtigste, welche die Darstellung der Neurostearinsäure als Spaltungsprodukt der Cerebrinsubstanzen beschreibt. In einer anderen Abhandlung ist bewiesen, dass die seither allgemein für Gährungsmilchsäure gehaltene Säure des Gehirns nicht diese, sondern Fleischmilchsäure ist. In dem Bericht 5) endlich ist die Constitution der hauptsächlichen Cerebrinsubstanzen vollständig ermittelt, namentlich durch Entdeckung ihres basischen stickstoffhaltigen Spaltungsproduktes, des Sphingosins.

jedoch übereinkommen, die Gesammtheit der phosphorfreien stickstoffhaltigen Gehirnstoffe Cerebrinsubstanzen zu nennen, wobei vorausgesetzt wäre, dass sie dem Cerebrin ähnlich oder analog sind.

Sodann ist zu bedauern, dass Herr Parcus zur Darstellung seiner Produkte aus Hirn Baryt verwandt hat. Diese Erde macht zwar die phosphorhaltigen Substanzen in Alkohol beinahe unlöslich, mit oder ohne Zersetzung; sie fällt aber bedeutende Mengen der Cerebrinsubstanzen aus alkoholischer Lösung und zersetzt andere mit Schnelligkeit. Nach meinem Dafürhalten hat Herr Parcus unter seinen Präparaten jedenfalls Produkte der Einwirkung von Baryt auf Educte gehabt. Dies geht namentlich daraus hervor, dass alle seine Zahlen für Sauerstoff im Verhältniss zum Stickstoff zu gering sind.

Von den Resultaten seiner Untersuchung, welche Herr Parcus S. 339 als seine Errungenschaften reclamirt, ist kein einziges neu. Dass den Cerebrinsubstanzen durch häufig wiederholtes Auflösen in und Absetzen aus Alkohol der Stickstoff nicht entzogen werden kann, bedurfte keines Beweises. Dass die Mischung von Cerebrinsubstanzen, wie sie ohne Baryt aus dem Hirn gewonnen wird, von dem Müller'schen Cerebrin ganz verschieden ist, folgte aus meinen Untersuchungen von 1874. Ebenso folgte aus denselben, dass diese Mischung von Substanzen durch geeignete Mittel ohne Zersetzung in wenigstens drei einfache Substanzen zerlegt werden kann, welche eine ähnliche Constitution zu haben scheinen, alle Stickstoff enthalten, und, mit Ausnahme von einer, ziemlich indifferent, d. h. weder Säuren noch Basen sind. „Der Nachweis verschiedener Cerebrine, als einer Gruppe im Gehirn vorhandener, gut charakterisirter Körper“ ist daher von Herrn Parcus, wenn überhaupt, keineswegs zuerst geliefert worden.

Wie ich bereits in Reports etc. No. III, S. 184 erklärt, habe ich ein dem Cerebrin Müller's entsprechendes Präparat vermittelst des Barytprocesses nur ein einziges Mal erhalten, und seitdem, auch vermittelst desselben Processes, nie wieder bekommen. Mein Präparat enthielt aber ein Atom mehr

Sauerstoff als das Müller'sche, und seine Analyse führte daher zur empirischen Formel $C_{17} H_{33} NO_4$. Auch war es nicht in kochendem Aether löslich, während das Müller'sche in solchem sich löste. Dessenungeachtet habe ich das Müller'sche Cerebrin nicht sofort zu dem Gerümpel geworfen, sondern dasselbe bei meinen Hypothesen benutzt. Und es ist mir vielleicht geglückt, die eigentliche Bedeutung dieses vereinzelten Fundes zu ermitteln.

Ferner muss ich erwähnen, dass Stearokonot nicht von mir, sondern von Couerbe gefunden, und soweit meine Erfahrungen reichen, richtig beschrieben worden ist. Ich habe dann eine Methode gefunden, es in Cerebrinsubstanz zurückzuverwandeln. Ich habe aber den Körper nie eingehend studirt, sondern denselben nur der Vollständigkeit halber auf einer halben Seite abgehandelt. (Reports etc. No. III, S. 201.)

Demnach sind das Müller'sche Cerebrin und das Couerbe'sche Stearokonot aus der Betrachtung der von mir neu entdeckten Gehirnstoffe wegzulassen. Dagegen bleiben mir Phrenosin, Kerasin, und ein dritter, bereits im ersten Bericht S. 187 erwähnter und cerebrinige Säure genannter Körper. Diese drei Educte bilden jedenfalls die Hauptmasse des Complexes der Cerebrinsubstanzen. Es kann aber keineswegs behauptet werden, dass sie die einzigen seien.

Es müssen nun noch die Versuche erwähnt werden, welche Herrn Parcus nach seiner eigenen Angabe nicht gelungen sind. Obwohl er gefunden zu haben glaubt, dass sein Cerebrin durch fortgesetztes Kochen mit Barytwasser vollständig zersetzt wurde, so hielt er doch das dadurch entstandene Gemenge für unentwirrbar. Kochen mit Salzsäure gab ihm auch kein entwirrbares Resultat, und er baute daher seine letzte Hoffnung auf — die Produkte der trocknen Destillation. Es gelang ihm somit nicht, auch nur ein einziges der durch meine Untersuchungen schon längst bekannten nächsten Spaltungsprodukte der Cerebrinsubstanzen zu isoliren.

Mit Hülfe der in meiner Abhandlung über das Phrenosin gegebenen Daten ist es nun möglich, wenigstens den

Hauptbefund des Herrn Parcus zu interpretiren. Sein Cerebrin ist eben nur das schon seit sieben Jahren bekannte Phrenosin. Halbirt man seine von ihm selbst für am wahrscheinlichsten gehaltene Formel $C_{80}H_{160}N_2O_{15}$, so erhält man $C_{40}H_{80}NO_{7,5}$, was von der Formel des Phrenosins nur wenig abweicht. Die Zusammensetzung des Phrenosins erfordert die unten stehenden Zahlen, von welchen die gefundenen nicht sehr abweichen.

	Berechnete Zusammensetzung.		Parcus fand im Mittel.
41 C	492	69,002	69,08
79 H	79	11,080	11,46
1 N	14	1,963	2,13
8 O	128	17,957	17,32
	713		

Schwieriger zu erklären ist das Homocerebrin, welches sich vom Cerebrin nur durch den Mangel eines Moleküls Wasser unterscheiden, und die Formel $C_{80}H_{158}N_2O_{14}$, also halbirt $C_{40}H_{79}NO_7$ haben soll. Da es den Zucker und 40 Atome Kohlenstoff auf 1 Atom Stickstoff enthält, so ist der Sauerstoffgehalt der Formel wahrscheinlich geringer, als der wirkliche. Der Gehalt der Substanz an Procenten sowohl von Kohlenstoff als von Sauerstoff ist höher als im Cerebrin. Es wird nicht gesagt, ob sie die Purpurfarbe mit Vitriolöl allein giebt. Abgesehen von der Löslichkeit in heissem Aether stimmt die allgemeine Beschreibung des Homocerebrins sehr mit den Eigenschaften des von mir beschriebenen Kerasins und der cerebrinigen Säure überein. In der That, wenn nicht das Homocerebrin aus heissem Aether krystallisirt worden wäre, müsste ich es nach der Beschreibung für eine Mischung von Phrenosin, Kerasin und cerebriniger Säure, in welcher das erstere weit überwiegt, halten.

Noch viel schwieriger zu erklären ist das Enkephalin des Herrn Parcus, welchem er die Formel $C_{102}H_{206}N_4O_{19}$ beilegt. Es enthält den Zucker, und nach den Reactionen zu schliessen, wahrscheinlich ein Mol. davon auf ein Mol. Stickstoffradical. Die obige Formel mit 4 dividirt, giebt $C_{25,5}H_{51,5}NO_{4,75}$, der man nur mit einer aus den obi-

gen, das Phrenosin betreffenden Daten hergeleiteten Hypothese, die ich weiter unten geben will, nahe kommen kann. Ich habe übrigens schon Mischungen analysirt, welche ich, als Mischungen ausdrücklich beschrieben, durch die empirischen Formeln $C_{24}H_{47}NO_5$ und $C_{25}H_{51}NO_6$ ausgedrückt habe.

Zieht man nun in Betracht, dass alle Cerebrinsubstanzen, soweit sie isolirt sind, einzeln, und ebenso deren ungetrennter Complex bei der Chemolyse als in Wasser löslichen Bestandtheil nur Cerebrose, und als in Wasser unlösliche Bestandtheile Neurostearinsäure mit nur kleinen Mengen bei niedrigerer Temperatur schmelzenden Fettsäuren, und daneben Sphingosin liefern; dass das Eintreten der Purpurfarbe mit Vitriolöl allein die Gegenwart der Radicale von Cerebrose und Sphingosin voraussetzt, — so muss man annehmen, dass die Radicale der drei erwähnten Spaltungsprodukte in den der Menge nach hauptsächlichen Cerebrinsubstanzen enthalten sind. Es wäre aber denkbar, dass in einem Theil der Cerebrose statt, wie im Phrenosin, zwei Substitutionen, deren drei stattgefunden hätten, und z. B. durch den Eintritt eines zweiten Moleküls Neurostearyl in den Complex des Phrenosins sich der Körper $C_{59}H_{113}NO_9$ gebildet hätte:

$$C_6H_{12}O_6 + C_{17}H_{35}NO_2 + 2(C_{18}H_{36}O_2) = C_{59}H_{113}NO_9 + 3H_2O.$$

Zu einer derartigen Hypothese bin ich durch die Analysen des Kerasins und der cerebrinigen Säure geführt worden. Es könnte aber auch Cerebrine geben, in denen das eine Neurostearyl durch ein Fettsäureradical von geringerem Kohlenstoffgehalt und, als Fettsäure gedacht, niedrigerem Schmelzpunkt ersetzt wäre. Ferner scheint es eine Art von Cerebrinsubstanzen zu geben, die statt des Oleo-Cholidradicals, welches als Sphingosin erscheint, ein stickstoffhaltiges Radical von ähnlichem Moleculargewicht enthalten, welches aber die Purpurfarbe mit Vitriolöl und Zucker nicht giebt.

Es wäre auch nicht unmöglich, dass es Cerebroside gäbe, in denen das stickstoffhaltige Radical, also vor Allem Sphingosin, zweimal enthalten ist:

$$C_6H_{12}O_6 + 2(C_{17}H_{35}NO_2) = C_{40}H_{78}N_2O_8 + 2H_2O.$$

Dergleichen hätte leicht das Müller'sche, oder das von mir ein einziges Mal gefundene Cerebrin sein können. Diese Körper konnten Sphingosin nicht sein, da sie mit Vitriolöl allein, ohne Zusatz von Zucker, die Purpurfarbe gaben, also die Radicale von Cerebrose und Sphingosin enthielten. Auf Grund einer ähnlichen Betrachtung habe ich früher die Müller'sche Formel verdoppelt. Das obige hypothetische Disphingosin-Cerebrosid würde ein Atomgewicht von 714 haben und 3,92 pCt. Stickstoff enthalten, während Phrenosin ein Atomgewicht von 713 und einen Stickstoffgehalt von 1,963 pCt. hat.

Obige Hypothesen könnten das Schwanken der Menge des Stickstoffs, welche man bei der Elementaranalyse von Mischungen erhält, bis zu einem gewissen Grade erklären. In solchen Mischungen ist nämlich der Procentgehalt an Stickstoff zwischen 1,4 und 4,6 schwankend, der Kohlen- und Wasserstoffgehalt aber nur wenig fluctuirend gefunden worden. Ein Cerebrinkörper aus dem Gehirn mit weniger als 1,4 pCt. Stickstoff ist mir bis jetzt noch nicht in die Hände gekommen. Nichts desto weniger muss man auch das Vorkommen von Cerebrosiden, welche keinen Stickstoff enthalten, als möglich voraussehen. Ein Dineurostearyl-Cerebrosid würde die Formel $C_{42}H_{80}O_8$ haben, und wahrscheinlich viele der Eigenschaften seiner stickstoffhaltigen Gefährten besitzen.

Es ist wohl nicht unpassend, hier der Untersuchung zu erwähnen, welche Geoghegan unter Hoppe-Seyler's Leitung (1879) ausgeführt, und deren Resultate der letztere durch Aufnahme in sein neuestes Werk über physiologische Chemie anerkannt hat. Das Präparat Geoghegan's, welches er schlechthin Cerebrin nennt, muss, nach der Darstellungsweise zu urtheilen, eine Mischung gewesen sein, in der Kerasin vorwaltete; denn für Phrenosin ist sein Stickstoffgehalt viel zu niedrig. Er giebt ihm die Formel $C_{57}H_{110}N_2O_{25}$, die irrig erscheint, da sich aus dem Mittel der analytischen Daten nur $C_{53}H_{106}NO_{11}$ berechnen lässt. Das einzige greifbare Zersetzungsprodukt, welches Geoghegan durch Einwirkung von Vitriolöl und späteres Kochen der mit Wasser

verdünnten und dadurch gefällten Lösung erhielt, und welchem er den Namen Cetylid und die Formel $C_{22}H_{42}O_5$ beilegte, soll keinen Stickstoff enthalten haben; als es aber mit Kali geschmolzen wurde, entwickelte es Sumpfgas, Wasserstoff und — Stickstoff zum Betrag von 37,83 pCt. der Gasmischung. Der Leser steht daher hier vor Widersprüchen, welche jeden Versuch zur Verwerthung der Arbeit vereiteln.

Auch die Manier, in welcher Geoghegan die Daten früherer Arbeiten, soweit er sie kennt, interpretirt, muss die Leser zu grosser Vorsicht mahnen. So sagt er z. B., er habe gefunden, dass das Produkt, welches Müller durch Kochen seines Cerebrins mit Salpetersäure erhielt, der procentischen Zusammensetzung nach „genau“ mit Palmitinsäure übereinstimme. Der folgende Vergleich kann uns darüber belehren:

	Müller fand:	Palmitinsäure enthält:
C	75,72	75,00
H	12,92	12,50
O	11,56	12,50

Demnach führen die Müller'schen Zahlen zu einem Körper, dessen Formel über 17 Atome Kohlenstoff und über 35 Atome Wasserstoff auf zwei Atome Sauerstoff enthielt, und der daher keineswegs geradezu als Palmitinsäure angesprochen werden kann. Diese Vorsicht kann Angesichts der Spaltungsprodukte der Cerebrinsubstanzen mit 17 und 18 Atomen Kohlenstoff nicht für übertrieben gehalten werden. Nach sorgfältiger Betrachtung der ganzen Arbeit Geoghegan's wird man zu dem Schlusse kommen, dass der von seinem Lehrer für ihn erhobene Anspruch, „das Cerebrin“ zuerst „völlig rein“ dargestellt zu haben, unbegründet ist.

Was sich übrigens Hoppe-Seyler unter Cerebrin vorstellt, lässt sich daraus ersehen, dass er jetzt das Cerebrot Couerbe's, die cerebrische Säure Frémy's, Thomson's und Bibra's, dann das Cerebrin Müller's und das von letzterem so verschiedene Bourgoin's alle unter der Benennung „das Cerebrin“ zusammenfasst. Die Unterschiede, welche die von Phosphorsubstanzen befreiten Cerebrinsubstanzen untereinander zeigen, werden von ihm gerade so

ignorirt, wie die äusserst merkwürdigen Unterschiede, welche die zahlreichen Phosphorsubstanzen des Gehirns darbieten.

Von einem Monopol der Fortsetzung der Untersuchung über die Cerebrinsubstanzen, wie es Herr Parcus beansprucht, kann wohl nicht die Rede sein. Im Gegentheil, man muss hoffen und wünschen, recht vielen Mitarbeitern auf diesem Gebiete zu begegnen.

London, im October 1881.

Derivate und Zersetzungsprodukte der Schleimsäure und Dehydroschleimsäure;

von

Dr. A. Klinkhardt.

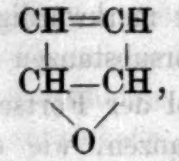
Auf Veranlassung des Hrn. Dr. Ost und angeregt durch dessen Abhandlung über die Pyromekonsäure[1]) unternahm ich, die dieser Säure isomere, aber in ihrem chemischen Verhalten durchaus verschiedene, Pyroschleimsäure näher zu untersuchen.

Wie die Pyromekonsäure, gehören auch Pyroschleimsäure und Dehydroschleimsäure zu der interessanten Körperclasse der ungesättigten Verbindungen, welche den Uebergang von den sogenannten Fettkörpern zu den aromaschen Verbindungen bilden. Wenn auch kaum noch ein Zweifel darüber herrscht, dass die Pyroschleimsäure und ihre Abkömmlinge von dem Furfuran C_4H_4O abstammen, so ist die Constitution des letzteren doch keineswegs endgiltig aufgeklärt. Baeyer[2]) und Schiff nehmen für diese Verbindung eine Constitution an, ähnlich der des Kekulé'schen Benzolringes:

---

[1]) Dies. Journ. [2] **19**, 177.

[2]) Ber. Berl. chem. Ges. **10**, 1360.



welcher Ansicht v. Meyer[1]) einen anderen Ausdruck giebt, indem er das Furfuran als Aethylenoxyd betrachtet, in welchem zwei Wasserstoffatome durch das zweiwerthige Acetylen ersetzt sind, also:

$$C_2H_2\begin{Bmatrix}CH\\CH\end{Bmatrix}O.$$

Den besten Weg, die chemische Constitution des Furfurans aufzuklären, bietet wohl die Untersuchung der Pyroschleimsäure und Dehydroschleimsäure, denn diese Säuren gehen aus dem Furfuran dadurch hervor, dass ein, resp. zwei Wasserstoffatome durch Carboxyle ersetzt werden. Aus diesem Grunde schien mir die Beschäftigung mit den genannten Säuren besonders interessant und lohnend.

Der Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit sollte ursprünglich die Pyroschleimsäure sein. Zu ihrer Darstellung wurde Schleimsäure der trocknen Destillation unterworfen, jedoch hierbei sehr geringe Ausbeute erhalten.

Dehydroschleimsäure zerlegt sich beim Erhitzen nach der Gleichung:

$$C_4H_2O\begin{Bmatrix}COOH\\COOH\end{Bmatrix} = C_4H_3O,COOH + CO_2$$

glatt in Pyroschleimsäure und Kohlensäure. Jene Säure bietet also ein vortheilhaftes Mittel zur Gewinnung der Pyroschleimsäure. Aus Schleimsäure bildet sich durch Abspaltung von drei Molekülen Wasser Dehydroschleimsäure:

$$C_4H_4(OH)_4\begin{Bmatrix}COOH\\COOH\end{Bmatrix} = C_4H_2O\begin{Bmatrix}COOH\\COOH\end{Bmatrix} + 3H_2O.$$

Es gelang mir, durch vorsichtige Destillation von Scheimsäure im Metallbade bei einer Temperatur von ungefähr 280°, kleine Mengen von Dehydroschleimsäure zu isoliren.

---

[1]) Kolbe-v. Meyer, Lehr- und Handbuch der org. Chemie (1881) Bd. II, S. 354.

Am oberen Theile des Retortenhalses setzten sich harte, gelblich gefärbte Krystalle von Dehydroschleimsäure an, während Pyroschleimsäure abdestillirte. Durch Lösen in heissem Wasser, Neutralisiren der sauren Lösung mit kohlensaurem Baryt und Abscheiden der freien Säure mit Salzsäure wurde erstere rein erhalten.

0,4329 Grm. Substanz gaben:

CO_2	= 0,7305 Grm.	H_2O	= 0,1239 Grm.
C	= 46,01 %	H	= 3,18 %

	Berechnet.	Gefunden.
C_6	= 46,14 %	46,01 %
H_4	= 2,57 „	3,18 „
O_5	= 51,30 „	50,81 „
	100,01	100,00

Die Identität verschiedener Salze der von mir dargestellten Säure mit denen der auf andere Weise erhaltenen Dehydroschleimsäure bestätigte die obige Analyse. Die Menge der auf diese Weise dargestellten Dehydroschleimsäure war viel zu gering, um diese Methode verwerthbar erscheinen zu lassen.

Weitere Versuche, durch Erhitzen von Schleimsäure mit wasserentziehenden Mitteln, wie Schwefelsäure, Chlorzink, Schwefelphosphor etc., Dehydroschleimsäure darzustellen, schlugen fehl; entweder bildeten sich kohlige Produkte, oder es fand keine Einwirkung statt.

Nach diesen Misserfolgen stellte ich Dehydroschleimsäure nach dem von Heinzelmann[1]) und Seelig[2]) angegebenen Verfahren dar. Man erhitzt Schleimsäure — nach Heinzelmann mit Bromwasserstoffsäure, nach Seelig mit Salzsäure — in zugeschmolzenen Röhren auf 140°—150°. Durch viele Versuche wurde ausgemittelt, dass eine Verbindung beider Verfahren die relativ günstigste Ausbeute liefert. Gleiche Theile Schleimsäure, concentrirte Salzsäure und rauchende Bromwasserstoffsäure werden acht Stunden lang in zugeschmolzenen Röhren auf 150° erhitzt. Nach

[1]) Ann. Chem. Pharm. **193**, 184.
[2]) Ber. Berl. chem. Ges. **12**, 1081.

dem Oeffnen der Röhren, wobei Chlor- und Bromwasserstoffsäure, sowie Kohlensäure entweichen, werden die festen Produkte abgesaugt und mit grossen Mengen von Wasser gekocht. Die weggehenden Wasserdämpfe condensirt man zur Gewinnung eines mit diesen flüchtigen Körpers (s. u.). Die saure Lösung wird mit Ammoniak neutralisirt und nach dem Filtriren mit Salzsäure versetzt, welche die Dehydroschleimsäure ausfällt. Ein reines Produkt erhält man durch nochmaliges Abscheiden der Säure mit Salzsäure aus dem Barytsalze. Die Ausbeute beträgt bei dieser Darstellungsweise bis 20 % der angewandten Schleimsäure, während nach dem Seelig'schen Verfahren nur etwa 11 % erhalten werden.

Die zur Gewinnung der Dehydroschleimsäure benutzte Schleimsäure wurde wie folgt dargestellt.

Ich erhitzte 2 Thle. Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. mit 2 Thln. Wasser und 1 Thl. Milchzucker. Sobald die stürmische Entwicklung von rothen Dämpfen beginnt, wird das Feuer entfernt, bis die Reaction nachgelassen hat und dann weiter eingedampft, jedoch nur bis zu einem gewissen Grade, da sich sonst die Masse plötzlich in brenzliche Zersetzungsprodukte verwandelt. Während des Eindampfens wird allmählich noch $^1/_2$ Thl. Salpetersäure zugesetzt. Nachdem sich die Schleimsäure (beim Erkalten) abgesetzt hat, wird die überstehende Flüssigkeit abgegossen, um sie abermals einzudampfen. Zur Reinigung wird die gewonnene Schleimsäure mit grossen Mengen Wasser ausgewaschen, dann bei 100° getrocknet und verarbeitet.

Die Methode von Guckelberger[1]), Milchzucker nur mit concentrirter Salpetersäure von 1,42 spec. Gew. zu erhitzen, bewährte sich nicht. Ich erhielt hierbei eine Ausbeute von höchstens 25 %, während das oben benutzte Liebig'sche Verfahren bis 35 % Ausbeute lieferte.

Man findet oft die Angabe, Pyroschleimsäure erzeuge mit Eisenchlorid eine grüne Färbung.[2]) Diese Reaction rührt nur von der, sich bei der trocknen Destillation von

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **64**, 348. Anmkg. 2.
[2]) v. Richter, org. Chemie (1880) S. 483.

Schleimsäure immer zugleich bildenden Isopyroschleimsäure[1]) her. Reine Pyroschleimsäure, aus Dehydroschleimsäure dargestellt, giebt mit Eisenchlorid diese grüne Färbung nicht, sondern einen rothbraunen Niederschlag.

Oben wurde ein mit Wasserdämpfen flüchtiger, aus der Schleimsäure entstehender Körper erwähnt, welchen schon Seelig[2]) erhielt, jedoch in zur Analyse unzureichender Menge. Bei der Aanalyse gaben:

0,3410 Grm. Substanz:

CO_2 = 1,0695 Grm. und H_2O = 0,1515 Grm.
C = 85,55 % H = 4,90 %

Diese Zahlen entsprechen der Zusammensetzung des Diphenylenoxyds, $(C_6H_4)_2O$.

	Berechnet.	Gefunden.
C_{12}	= 85,71 %	85,55 %
H_8	= 4,76 „	4,90 „
O	= 9,52 „	9,55 „
	99,99	100,00

Die Substanz war durch Umkrystallisiren aus Alkohol rein gewonnen.

Der Schmelzpunkt 82,5° der Substanz, sowie ihr Geruch, ihre Löslichkeitsverhältnisse und Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen stimmen mit den Eigenschaften des Diphenylenoxyds vollkommen überein.

Die Bildung des Diphenylenoxyds aus der Schleimsäure lässt sich durch folgende Gleichung erklären:

$$\underbrace{4\,C_4H_4(OH)_4\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}}_{\text{Schleimsäure}} + x\,HCl = \underbrace{C_4H_2O\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}}_{\text{Dehydroschleimsäure}} + \underbrace{(C_6H_4)_2O}_{\text{Diphenylenoxyd}}$$
$$+ 6\,CO_2 + 14\,H_2O + x\,HCl.$$

Denselben Körper erhielt wohl auch Heinzelmann[3]) durch Erhitzen von Schleimsäure mit Jodwasserstoffsäure

[1]) Ann. Chem. Pharm. **165**, 300.
[2]) Ber. Berl. chem. Ges. **12**, 1083.
[3]) Ann. Chem. Pharm. **193**, 186.

und Phosphor in zugeschmolzenen Röhren. Dass er den Schmelzpunkt 80° fand, ist auf beigemengte Verunreinigungen zurückzuführen.

Bringt man eine wässrige Lösung von Dehydroschleimsäure mit Eisenchlorid zusammen, so entsteht nach kurzer Zeit, besonders schnell beim Erwärmen, eine durchsichtige Gallerte. Die Gegenwart in Wasser löslicher Mineralsäuren und, soweit meine Versuche reichen, auch organischer Säuren (wie Schleimsäure, Weinsäure, Essigsäure etc.) verhindert die Entstehung dieser Gallerte. Diese Reaction ist charakteristisch für die Dehydroschleimsäure.

Da sich Pyroschleimsäure schwer in grösserer Menge darstellen liess, so wählte ich die Dehydroschleimsäure zum Ausgangspunkt der weiteren Versuche.

Derivate der Dehydroschleimsäure.

Dehydroschleimsäurechlorid, $C_4H_2O\begin{cases}COCl\\COCl\end{cases}$.

Diese Verbindung entsteht durch Erhitzen von 1 Mol. Dehydroschleimsäure mit 2 Mol. Fünffach-Chlorphosphor nach der Gleichung:

$$C_4H_2O\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases} + 2\,PCl_5 = C_4H_2O\begin{cases}COCl\\COCl\end{cases} + 2\,POCl_3 + 2\,HCl.$$

Die Dehydroschleimsäure wird, mit dem Phosphorchlorid gut gemengt, in einer Retorte im Oelbade langsam erhitzt. Die Masse schmilzt bald, und von 80° bis etwa 200° destillirt unter Salzsäureentwicklung Phosphoroxychlorid ab. Gegen 245° geht eine klare, dicke Flüssigkeit über, welche bald zu weissen Krystallen erstarrt. Bei der Destillation muss man sehr vorsichtig verfahren, da sich durch zu rasches Erhitzen leicht die ganze Masse unter grosser Wärmeentwickelung in einen amorphen, in Alkohol löslichen, in dichten Dämpfen sublimirenden Körper umwandelt, welcher vielleicht das Anhydrid der Dehydroschleimsäure ist. Zur Reindarstellung des Dehydroschleimsäurechlorids wird das übergegangene Produkt noch einige Male destillirt. Mit dem Phosphoroxychlorid geht schon etwas Dehydroschleimsäurechlorid

über, welches man durch fractionirte Destillation noch gewinnen kann.

Das Chlorid der Dehydroschleimsäure hat einen dem Phosphoroxychlorid sehr ähnlichen Geruch, löst sich leicht in Aether, Alkohol und Chloroform. Seine Schmelztemperatur liegt bei 80°. Gegen 100° sublimirt es in prachtvollen, farblosen, breiten Nadeln. Die Ausbeute beträgt etwa 60 % der angewandten Dehydroschleimsäure.

Analyse:

0,4275 Grm. Substanz, mit chromsaurem Blei verbrannt, gaben:

CO_2 = 0,3865 Grm. und H_2O = 0,0515 Grm.

C = 37,42 % H = 1,34 %

0,7595 Grm. Substanz gaben: AgCl = 1,0875 Grm., entsprechend Cl = 36,41 %.

	Berechnet.	Gefunden.
C_6	= 37,30 %	37,42 %
H_2	= 1,40 „	1,34 „
O_3	= 24,87 „	24,83 „
Cl_2	= 36,79 „	36,41 „
	100,00	100,00

Dass beim Behandeln der Dehydroschleimsäure mit Fünffach-Chlorphosphor blos das Hydroxyl der beiden Carboxyle durch Chlor ersetzt wird, spricht dafür, dass auch hier, wie bei der Pyroschleimsäure, das dritte, dem Radicale angehörende Sauerstoffatom darin nicht als Hydroxyl enthalten ist.

Mit Wasser gekocht, zersetzt sich das Chlorid in Dehydroschleimsäure und Salzsäure:

$$C_4H_2O\begin{cases}COCl\\COCl\end{cases} + 2H_2O = C_4H_2O\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases} + 2HCl.$$

Analyse der regenerirten Säure:

0,3680 Grm. Substanz gaben:

CO_2 = 0,6200 Grm. und H_2O = 0,0910 Grm.

C = 45,95 % H = 2,74 %

	Berechnet.	Gefunden.
C_6	= 46,15 %	45,95 %
H_4	= 2,57 „	2,74 „
O_5	= 51,28 „	51,31 „
	100,00	100,00

Dieselbe Zersetzung bewirken natürlich auch Alkalien.

Dehydroschleimsäureamid, $C_4H_2O\begin{cases}CONH_2\\CONH_2\end{cases}$.

Diese Verbindung wird dargestellt durch Lösen des Dehydroschleimsäurechlorids in absolutem Aether und Einleiten von trocknem Ammoniakgas unter beständigem Abkühlen der Lösung. Es bildet sich bald ein dicker Brei, ein Gemisch von Chlorammonium und Dehydroschleimsäureamid. Nach genügendem Einleiten von Ammoniak wird der Aether verdunstet, das Ganze in heissem Wasser gelöst, und falls noch saure Reaction bemerkbar ist, mit einigen Tropfen Ammoniak versetzt. Beim Erkalten scheidet sich das Amid in weissen, zarten Krystallnadeln aus, welche abfiltrirt und mit kaltem Wasser ausgewaschen werden. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren erhält man den Körper chemisch rein.

Das Dehydroschleimsäureamid löst sich in heissem Wasser leicht, in kaltem aber, sowie in Aether und Alkohol fast gar nicht. Es schmilzt bei 240° noch nicht.

0,4490 Grm. Substanz lieferten:

CO_2 = 0,7655 Grm. und H_2O = 0,1655 Grm.

C = 46,50 % H = 4,10 %

0,4455 Grm. Subst. gaben 67,2 Ccm. N (Bar. 753 Mm., Temp. 6°) N = 18,21 %:

	Berechnet.	Gefunden.
C_6	= 46,75 %	46,50 %
H_6	= 3,90 „	4,10 „
N_2	= 18,18 „	18,21 „
O_3	= 31,17 „	31,19 „
	100,00	100,00

Versuche, das Amid durch Zusammenbringen des Chlorids mit alkoholischem Ammoniak darzustellen, bewährten

sich nicht, da sich neben dem Dehydroschleimsäureamid immer Dehydroschleimsäureäther bildet; letzterer zersetzt sich aber durch Behandeln mit heissem Wasser in Dehydroschleimsäure und Alkohol, erstere ist schwer vom Dehydroschleimsäureamid zu trennen. Reiner Dehydroschleimsäureäther resultirt durch Erhitzen des Chlorids mit alkoholischem Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren nach der Gleichung:

$$C_4H_2O\begin{cases}COCl\\COCl\end{cases} + 2C_2H_5OH + 2NH_3 = C_4H_2O\begin{cases}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{cases} + 2NH_4Cl.$$

Durch Erhitzen der Dehydroschleimsäure mit Acetylchlorid entsteht Dehydroschleimsäurechlorid und Essigsäure:

$$C_4H_2O\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases} + 2CH_3COCl = C_4H_2O\begin{cases}COCl\\COCl\end{cases} + 2CH_3COOH.$$

Das Anhydrid der Dehydroschleimsäure darzustellen, gelang mir nicht.

Einwirkung von Brom auf Dehydroschleimsäure.

Lässt man Bromwasser allmählich auf eine heisse, wässerige Lösung von Dehydroschleimsäure einwirken, so wird ersteres entfärbt, und Kohlensäure entweicht. Fährt man mit dem Eintragen von Bromwasser so lange fort, bis Entfärbung nicht mehr stattfindet, und dampft dann ein, so erhält man einen rothbraun gefärbten, krystallinischen Körper. Derselbe wird durch Thierkohle leicht entfärbt. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich eine bromfreie Säure in weissen Krystallblättchen ab. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren wurde der Körper analysirt.

0,4265 Grm. Substanz gaben:

CO_2 = 0,6430 Grm. und H_2O = 0,1355 Grm.
C = 41,12 % H = 3,53 %

Diese Zahlen führen auf die Zusammensetzung der Fumarsäure oder Maleïnsäure, $C_4H_4O_4$.

	Berechnet.	Gefunden.
C_4	= 41,38 %	41,12 %
H_4	= 3,45 „	3,53 „
O_4	= 55,17 „	35,35 „
	100,00	100,00

Das sonstige Verhalten der Säure und ihrer Salze stimmte in jeder Beziehung mit dem der Fumarsäure und ihrer Salze überein. Die Schwerlöslichkeit der ersteren in Wasser, die Leichtlöslichkeit des Baryt- und Eisensalzes und die Unschmelzbarkeit der Säure unterscheiden sie scharf von der isomeren Maleïnsäure.

Diese Bildung von Fumarsäure aus Dehydroschleimsäure verläuft analog der Entstehung ersterer Säure aus Pyroschleimsäure, nur bildet sich durch Einwirkung von Bromwasser auf Dehydroschleimsäure nicht erst der Fumaraldehyd.

Bromwasser zersetzt Pyroschleimsäure nach den folgenden Gleichungen:

$$(C_4H_3O)\,COOH + Br_4 + 2H_2O = C_2H_2\begin{cases} COOH \\ COH \end{cases} + 2CO_2 + 4HBr$$

und:

$$C_2H_2\begin{cases} COOH \\ COH \end{cases} + Br_2 + H_2O = C_2H_2\begin{cases} COOH \\ COOH \end{cases} + 2HBr.$$

Der Process geht bei der Dehydroschleimsäure glatt vor sich, wie folgt:

$$C_4H_2O\begin{cases} COOH \\ COOH \end{cases} + Br_6 + 3H_2O = C_2H_2\begin{cases} COOH \\ COOH \end{cases} + 2CO_2 + 6HBr.$$

Alle Bemühungen, durch Anwendung geringerer Mengen von Brom, Extrahiren mit Aether u. s. w., den Fumaraldehyd oder eine gebromte Verbindung aus Dehydroschleimsäure darzustellen, waren vergeblich; in ersterem Falle blieb neben Fumarsäure unzersetzte Dehydroschleimsäure zurück.

Diese Zersetzung bestätigt, dass die Radicale der Pyroschleimsäure und Dehydroschleimsäure eine gleichartige Constitution besitzen.

Brom verbindet sich mit Dehydroschleimsäure nicht direct; selbst beim Erhitzen der Säure mit Brom in zugeschmolzenen Röhren fand keine Einwirkung statt.

Dehydroschleimsäureäther verwandelt sich beim Zusammenbringen mit Brom oder Bromdämpfen in eine dunkelbraune, Bromdämpfe abgebende Flüssigkeit. Jedoch entweicht bei längerem Stehen an der Luft das Brom vollständig wieder, die Flüssigkeit erstarrt zu einer krystallinischen Masse, die sich als Dehydroschleimsäureäther erwies.

Auch der Versuch, durch Behandeln dieses Bromproduktes mit alkoholischem Kali eine beständigere gebromte Dehydroschleimsäure zu bekommen, schlug fehl; es bildeten sich Dehydroschleimsäureäther und Bromkalium.

Ebenso wenig liessen sich gechlorte Derivate der Dehydroschleimsäure darstellen.

Einwirkung von Salpetersäure auf Dehydroschleimsäure.

Nachdem ich zu der Ueberzeugung gelangt war, dass Salpetersäure oder salpetrige Säure selbst bei vollständigem Ausschluss von Wasser nicht nitrirend auf Pyroschleimsäure oder Pyroschleimsäureäther einwirken, gelang es mir, auf indirectem Wege ein Nitroderivat der Pyroschleimsäure zu erhalten.

Nitropyroschleimsäure, $C_4\begin{cases} H_2 \\ NO_2 \end{cases} O, COOH.$

Diese Verbindung bildet sich durch Behandeln von Dehydroschleimsäure mit Salpetersäurehydrat und concentrirter Schwefelsäure nach der Gleichung:

$$C_4H_2O\begin{cases} COOH \\ COOH \end{cases} + NO_3H = C_4\begin{cases} H_2 \\ NO_2 \end{cases} O, COOH + CO_2 + H_2O.$$

Zu ihrer Darstellung mischt man 1 Thl. Dehydroschleimsäure mit 10 Thln. Salpetersäurehydrat und 1 Thl. concentrirter Schwefelsäure und erwärmt gelinde. Sobald die heftige Reaction beginnt, unterbricht man das Erwärmen und dampft zuletzt das Ganze auf dem Wasserbade ab. Der krystallinische Rückstand wird in Wasser gelöst, und die Lösung zur Trennung von etwa noch unzersetzter Dehydroschleimsäure, mit Aether extrahirt. Die nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende Substanz wird noch einmal aus Wasser umkrystallisirt und so rein gewonnen.

Die Nitropyroschleimsäure schmilzt bei 183° und krystallisirt in schönen, hellgelben, rectangulären Tafeln. Sie ist in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwerer löslich. Die Ausbeute an reiner Säure beträgt gegen 60 %.

Bemerkenswerth ist, dass diese Verbindung aus der salpetersauren Lösung in concentrisch angeordneten Prismen krystallisirt, die sich beim Umkrystallisiren aus Wasser in die rectangulären Tafeln verwandeln.

Analysen der Säure:

1) 0,2675 Grm. Substanz gaben:
CO_2 = 0,3780 Grm. und H_2O = 0,0580 Grm.
C = 38,61 % H = 2,41 %

2) 0,3420 Grm. Substanz:
CO_2 = 0,4790 Grm. und H_2O = 0,0700 Grm.
C = 38,20 % H = 2,30 %

3) 0,4615 Grm. Substanz: N = 35,37 Ccm. (Bar. 757 Mm., Temp. 26°) = 8,64 %.

4) 0,3659 Grm. Substanz: N = 27,8 Ccm. (Bar. 769 Mm., Temp. 21°) = 8,63 %.

Berechnet.		Gefunden.			
		1.	2.	3.	4.
C_5 =	38,22 %	38,61	38,20	—	—
H_3 =	1,91 „	2,41	2,30	—	—
N =	8,92 „	—	—	8,64	8,63
O_5 =	50,95 „	—	—	—	—
	100,00				

Da die dargestellte Verbindung in allen ihren Eigenschaften den Charakter einer Nitroverbindung an sich trägt, und da sich Dehydroschleimsäure leicht unter Kohlensäureabspaltung in Pyroschleimsäure umwandelt, so kann man wohl annehmen, dass dieses Produkt wirklich Nitropyroschleimsäure, und nicht etwa eine derselben isomere Säure ist.

Nitropyroschleimsäureäthyläther,

$$C_4 \begin{cases} H_2 \\ NO_2 \end{cases} O, COOC_2H_5.$$

Man erhält den Aether durch Lösen der Säure in absolutem Alkohol und Einleiten von Salzsäuregas unter Erwärmen am Rückflusskühler. Er krystallisirt in seideglänzenden, rhombischen Blättchen, ist in Alkohol und Aether leicht löslich, schmilzt bei 101°. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol bekommt man die Verbindung

leicht rein. Mit heissem Wasser zersetzt sie sich in Nitropyroschleimsäure und Alkohol.

Analyse des Nitropyroschleimsäureäthyläthers:

1) 0,2177 Grm. Substanz gaben:
CO_2 = 0,3655 Grm. und H_2O = 0,0830 Grm.
C = 45,79 % H = 4,24 %

2) 0,5818 Grm. Substanz:
CO_2 = 0,9736 Grm. H-Bestimmung missglückte.
C = 45,48 %

3) 0,1645 Grm. Substanz: N = 11,15 Ccm. (Bar. 760 Mm., Temp. 23°) = 7,64 %.

	Berechnet.	Gefunden. 1.	2.	3.
C_7	= 45,41 %	45,79	45,48	—
H_7	= 3,78 „	4,24	—	—
N	= 7,56 „	—	—	7,64
O_5	= 43,25 „	—	—	—
	100,00			

Die Säure ist nach der Zusammensetzung ihres Aethers einbasisch wie die Pyroschleimsäure.

Durch die leichte Bildung ihres Aethers unterscheidet sich die Nitroschleimsäure von der isomeren Nitropyromekonsäure, deren Silbersalz, selbst mit Jodäthyl behandelt, nicht den Aether giebt.[1])

Durch vorsichtiges Erwärmen des Dehydroschleimsäureäthers mit Salpetersäurehydrat und concentrirter Schwefelsäure wurde ein hellgelber, unschmelzbarer, aus Wasser in warzenförmigen Aggregaten krystallisirender, stickstoffhaltiger Körper erhalten. Aus Mangel an Material konnten die Versuche über die Zusammensetzung dieses Körpers nicht zu Ende geführt werden.

Nitropyroschleimsaures Silber, $C_4 \left| \begin{matrix} H_2 \\ NO_2 \end{matrix} \right. O, COOAg$,

bildet sich durch Eintragen von kohlensaurem Silber in eine Lösung von Nitropyroschleimsäure. In Wasser ist es unlöslich, jedoch löst es sich leicht in Salpetersäure und in

[1]) Ost, dies. Journ. [2] **19**, 193.

Ammoniak. Das Silbersalz zersetzt sich theilweise mit Wasser unter Abscheidung von metallischem Silber, weshalb es nicht zur Analyse geeignet war.

Nitropyroschleimsaurer Baryt,

$$\left(C_4\begin{cases}H_2\\NO_2\end{cases}O, COO\right)_2 Ba + x\,aq,$$

Dieses Salz bildet sich beim Zusammenbringen einer Lösung der Säure mit kohlensaurem Baryt. Nach dem Eindampfen der filtrirten Lösung krystallisirt das in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche Barytsalz in hellgelben Blättchen aus. Bei starkem Erhitzen findet lebhafte Verpuffung statt. Der nitropyroschleimsaure Baryt scheint mit mehreren Molekülen Wasser zu krystallisiren, doch geht ein Theil des letzteren schon beim Stehen an der Luft weg. Vollständig wird das Wasser ausgetrieben durch längeres Erwärmen auf 120°.

0,7715 Grm. Substanz, bei 120° getrocknet, gaben:

$BaSO_4$ = 0,3985 Grm.

Ba = 30,38 % (berechnet 30,51 %).

Nitroschleimsaurer Kalk, $\left(C_4\begin{cases}H_2\\NO_2\end{cases}O, COO\right)_2 Ca.$

Man stellt dieses Salz dar durch Neutralisiren der Lösung der Säure mit kohlensaurem Kalk. Es ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus in büschelförmig angeordneten Nadeln.

Nitropyroschleimsaures Blei $\left(C_4\begin{cases}H_2\\NO_2\end{cases}O, COO\right)_2 Pb$

erhält man durch vorsichtiges Ausfällen einer schwach ammoniakalischen Lösung der Säure mit essigsaurem Blei, als amorphen, in Essigsäure leicht löslichen Niederschlag.

Alkalien und Ammoniak erzeugen mit Nitropyroschleimsäure beim Erwärmen eine tiefbraune Färbung.

Das Ammonsalz ist sehr unbeständig. Beim Eindunsten seiner Lösung im Vacuum zerlegt es sich in Ammoniak und Nitropyroschleimsäure.

Reduction der Nitropyroschleimsäure.

Lässt man auf die wässrige Lösung der Nitropyroschleimsäure Zinn und Salzsäure einwirken — bis die rechtwinkligen Tafeln, beim Eindampfen einer Probe der Lösung, unter dem Mikroskope nicht mehr wahrnehmbar sind — so resultiren Bernsteinsäure, Kohlensäure und Chlorammonium.

Nachdem die Nitropyroschleimsäure vollständig zersetzt ist, fällt man das Zinn mit Schwefelwasserstoff aus, filtrirt und dampft auf dem Wasserbade ein; die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle presst man ab, löst sie in Wasser und fällt nochmals aus. Diesen Process wiederholt man zwei bis drei Mal und lässt dann langsam auskrystallisiren. Die so erhaltene Verbindung ist vollständig zinnfrei und krystallisirt, wie die Bernsteinsäure, in rhombischen und sechseckigen Tafeln. Der Schmelzpunkt der aus dem Silbersalz abgeschiedenen Säure war 181°. Bernsteinsäure schmilzt bei 180°—181°. Dass die von mir erhaltene Säure wirklich Bernsteinsäure ist, bewiesen sowohl die unten mitgetheilten Analysen der Säure selbst und ihres Silbersalzes, als auch die Uebereinstimmung der krystallographischen und Löslichkeitsverhältnisse des Silber-, Natron-, Baryt- und Eisensalzes beider Säuren.

Jene Zersetzung und Entstehung der Bernsteinsäure aus Nitropyroschleimsäure lässt sich durch folgende Gleichung erklären:

$$\underbrace{C_4\begin{cases}H_2\\NO_2\end{cases}O,COOH}_{\text{Nitropyroschleimsäure}} + H_4 + H_2O = \underbrace{C_2H_4\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}}_{\text{Bernsteinsäure}} + NH_3 + CO_2.$$

Analyse:

A. Der freien Säure.

1) 0,4847 Grm. gaben:
CO_2 = 0,7155 Grm. und H_2O = 0,2373 Grm.
C = 40,26 % H = 5,44 %

2) 0,5517 Grm.:
CO_2 = 0,8223 Grm. und H_2O = 0,2592 Grm.
C = 40,47 % H = 5,22 %

	Berechnet.	Gefunden. 1.	2.
C_4	= 40,68 %	40,26	40,47
H_6	= 5,09 „	5,44	5,22
O_4	= 54,24 „	54,30	54,31
	100,00	100,00	100,00

B. Des Silbersalzes:

1) 0,4770 Grm. gaben:
CO_2 = 0,2560 Grm. und H_2O = 0,0646 Grm.
C = 14,63 % H = 1,50 %

2) 0,8596 Grm. gaben Ag = 0,5555 Grm. = 64,62 %.
3) 0,5418 „ „ Ag = 0,3523 „ = 65,02 „
4) 0,6553 „ „ Ag = 0,4238 „ = 64,81 „

Die Silberbestimmungen wurden ausgeführt durch Glühen des Silbersalzes im Porcellantiegel und Wägen des zurückgebliebenen Silbers.

	Berechnet.	Gefunden. 1.	2.	3.	4.
C_4	= 14,46 %	14,63	—	—	—
H_4	= 1,20 „	1,50	—	—	—
Ag_2	= 65,06 „	—	64,62	65,02	64,81
O_4	= 19,28 „	—	—	—	—
	100,00				

Es liegt hier die wohl ziemlich vereinzelt dastehende Thatsache vor, dass durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf eine Nitroverbindung nicht die Amidoverbindung, sondern ein Oxydationsprodukt nebst Ammoniak entsteht.

Ein ähnlicher Vorgang findet vielleicht auch beim Behandeln der sogenannten Nitrolsäuren mit Zinn und Salzsäure statt; dieselben geben in diesem Falle Fettsäuren und Hydroxylamin.

Nach der oben gegebenen Gleichung ist zur Entstehung der Bernsteinsäure Wasser erforderlich. Um Amidopyroschleimsäure zu erhalten, wurde deshalb die Nitropyroschleimsäure in absolutem Aether gelöst und mit Zinn und alkoholischer Salzsäure behandelt; allein immer wieder entstand Bernsteinsäure und Chlorammonium, wahrscheinlich durch Einwirkung des bei der Reaction entstehenden Wassers:

$$C_4\begin{cases}H_2\\NO_2\end{cases}O,COOH + H_6 = C_4\begin{cases}H_2\\NH_2\end{cases}O,COOH + 2H_2O.$$

Eingehendere Versuche wurden wegen schon erwähnten Mangels an Material in dieser Richtung nicht unternommen.

Auffallend sind die analogen Beziehungen zwischen Schleimsäure, Dehydroschleimsäure, Pyroschleimsäure einer- und Citronensäure, Aconitsäure, Itaconsäure andererseits.

Wie die Schleimsäure sich beim Erhitzen in Dehydroschleimsäure (s. o.) und Pyroschleimsäure zerlegt, so entsteht bei vorsichtiger, trockner Destillation der Citronensäure erst Aconitsäure, dann Itaconsäure; und während Schleimsäure, mit Brom- oder Chlorwasserstoffsäure erhitzt, Dehydroschleimsäure giebt, so entsteht aus Citronensäure, durch Erwärmen mit denselben Säuren, Aconitsäure.

Dehydroschleimsäure zerfällt beim Erhitzen in Kohlensäure und Pyroschleimsäure, Aconitsäure durch denselben Process in Kohlensäure und Itaconsäure.

Ferner nehmen Dehydroschleimsäure[1]) und Aconitsäure beim Behandeln mit Natriumamalgam zwei Atome Wasserstoff auf.

In Gleichungen ausgedrückt, verlaufen die Processe, wie folgt:

1) $$\underbrace{C_4H_4(OH)_4\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}}_{\text{Schleimsäure}} - 3H_2O = \underbrace{C_4H_2O\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}}_{\text{Dehydroschleimsäure}}$$

$$\underbrace{C_3H_4(OH)\begin{cases}COOH\\COOH\\COOH\end{cases}}_{\text{Citronensäure}} - H_2O = \underbrace{C_3H_3\begin{cases}COOH\\COOH\\COOH\end{cases}}_{\text{Aconitsäure}}$$

2) $$\underbrace{C_4H_4(OH)_4\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}}_{\text{Schleimsäure}} + HCl = \underbrace{C_4H_2O\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}}_{\text{Dehydroschleimsäure}} + 3H_2O + HCl$$

$$\underbrace{C_3H_4(OH)\begin{cases}COOH\\COOH\\COOH\end{cases}}_{\text{Citronensäure}} + HCl = \underbrace{C_3H_3\begin{cases}COOH\\COOH\\COOH\end{cases}}_{\text{Aconitsäure}} + H_2O + HCl$$

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. **12**, 1089.

3) $\underbrace{C_4H_2O\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}}_{\text{Dehydroschleimsäure}} = \underbrace{(C_4H_3O)COOH}_{\text{Pyroschleimsäure}} + CO_2$

$$\underbrace{C_3H_3\begin{cases}COOH\\COOH\\COOH\end{cases}}_{\text{Aconitsäure}} = \underbrace{C_3H_4\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}}_{\text{Itaconsäure}} + CO_2$$

4) $\underbrace{C_4H_2O\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}}_{\text{Dehydroschleimsäure}} + H_2 = \underbrace{(C_4H_4O)\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}}_{\text{Unbenannte Säure}}$

$$\underbrace{C_3H_3\begin{cases}COOH\\COOH\\COOH\end{cases}}_{\text{Aconitsäure}} + H_2 = \underbrace{C_3H_5\begin{cases}COOH\\COOH\\COOH\end{cases}}_{\text{Tricarballylsäure}}$$

Aus der Bildung von Bernsteinsäure darf man den Schluss ziehen, dass das Radical der Pyroschleimsäure: C_4H_3O, und das Radical der Bernsteinsäure Aethylen $\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}$, in Beziehung zu einander stehen.

Durch diese Folgerung wird die Ansicht unterstützt, dass Furfuran die Zusammensetzung: $C_2H_2\begin{cases}CH\\CH\end{cases}O$, hat, eine Auffassung, für welche auch die Bildung der Fumarsäure aus Pyroschleimsäure und Dehydroschleimsäure spricht.[1])

Demnach ist dann:

Pyroschleimsäure: $C_2H_2\begin{cases}CH\\CCOOH\end{cases}O$,

Dehydroschleimsäure: $C_2H_2\begin{cases}CCOOH\\CCOOH\end{cases}O$,

Die zwei Wasserstoffatome mehr als Dehydroschleimsäure enthaltende Säure hat dann die Zusammensetzung:

$$C_2H_4\begin{cases}CCOOH\\CCOOH\end{cases}O.$$

---

[1]) S. Kolbe-v. Meyer, Lehr- und Handbuch der org. Chemie (1881), Bd. II, S. 355.

Wenn durch die vorstehende Arbeit auch die Frage über die Stellung, welche die Pyroschleimsäure und ihre Abkömmlinge unter den ungesättigten Säuren einnehmen und über die Constitution dieser interessanten Verbindungen noch nicht endgiltig entschieden ist, so glaube ich doch durch meine Versuche einen kleinen Theil zur Erkenntniss dieser Körper beigetragen zu haben.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, im November 1881.

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. Alexander Saytzeff zu Kasan.

9. Ueber Diallyläthylcarbinol;

von

A. Smirensky.

Von den tertiären Alkoholen der Reihe $C_nH_{2n-3}.OH$ mit den zwei Radicalen „Allyl" sind bis jetzt das Diallylmethylcarbinol[1]) und zwei isomere Diallylpropylcarbinole[2]) dargestellt; es fehlt noch das zwischen diesen Alkoholen stehende Diallyläthylcarbinol. Auf Veranlassung des Hrn. Prof. A. Saytzeff und unter dessen Leitung habe ich diese Verbindung dargestellt und untersucht.

Die Gewinnung des Diallyläthylcarbinols aus Propionsäureäthyläther, sowie die Abscheidung des Alkohols aus dem Produkte wurden von mir in ganz derselben Weise, wie bei der Darstellung der oben erwähnten Homologen dieses Carbinols, ausgeführt.

Das durch Fractioniren aus dem öligen Produkt abgeschiedene Diallyläthylcarbinol ist eine farblose Flüssigkeit, welche ähnlich den Homologen riecht. — Der Siedepunkt

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **185**, 170.
[2]) Das. **193**, 362, und **197**, 70.

des Alkohols liegt bei 175°—176°, unter 743,5 Mm. Druck bei 0°, (der Quecksilberfaden tauchte bis 10° in den Dampf; die äussere Temperatur betrug 31°). In Wasser ist der Alkohol unlöslich und specifisch leichter als dasselbe. Die Bestimmung des specifischen Gewichts lieferte folgende Resultate:

Gewicht des Wassers bei 0°	1,0015 Grm.
„ „ Alkohols „ 0°	0,879 „
„ „ „ „ 17°	0,865 „
Spec. Gew. des Alkohols bei 0°	0,8776 „
„ „ „ „ „ 17° auf Wasser von 0° bezogen	0,8637 „
Ausdehnungscoëfficient für 1° zwischen 0° und 17°	0,00095 „

Die Analyse gab folgende Resultate:

1) 0,153 Grm. gaben 0,433 Grm. CO_2 und 0,1625 Grm. H_2O.
2) 0,1625 „ „ 0,459 „ „ „ 0,174 „ „

	Berechnet für $\left.\begin{matrix}(C_3H_5)_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}$ C.OH		Gefunden. 1.	2.
C_9	108	77,14	77,18	77,03
H_{16}	16	11,43	11,79	11,89
O	16	11,43	—	—
	140	100,00		

Das Carbinol wurde durch eine 5procentige alkalische Kaliumpermanganatlösung oxydirt. Die nicht-flüchtigen Säuren wurden durch Aether extrahirt und mit Calciumcarbonat gesättigt, wobei ein lösliches und ein unlösliches Calciumsalz gewonnen wurde. Das letztere Salz erwies sich als oxalsaurer Kalk, das erstere ist wegen der geringen Menge, über welche ich verfügte, und wegen ihrer schlechten Krystallisation bis jetzt in reinem Zustande nicht erhalten worden.

10. Ueber das Produkt der Reduction von Succinylchlorid und über die normale γ-Oxybuttersäure;

von

Alexander Saytzeff.

Bereits i. J. 1873 habe ich[1]) durch Reduction des Succinylchlorids eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_4H_6O_2$ erhalten. Nach der Entstehungsweise und einigen Eigenschaften dieser Verbindung habe ich von Anfang an die Voraussetzung gemacht, diese Verbindung müsse nach der einen von den folgenden Formeln zusammengesetzt sein:

1. $CH_2—COH$ / $CH_2—COH$

2. $CH_2—CO$ / $CH_2—CH_2$ $>O$;

nachdem aber auch die anderen Eigenschaften der Verbindung näher erforscht waren, habe ich mich für berechtigt gehalten, die erste Structurformel definitiv zu wählen, mit anderen Worten, die von mir dargestellte Verbindung als Bernsteinsäurealdehyd anzusprechen. Die Hauptfacta, welche mich zu der letzteren Schlussfolgerung geführt haben, waren folgende: 1) die Fähigkeit des erhaltenen Produktes, mit saurem schwefligsauren Natron eine krystallinische Verbindung einzugehen; 2) seine Oxydation zu der Aldehydosäure, $C_4H_6O_3$, und alsdann zu Bernsteinsäure; 3) seine Eigenschaft, durch Einwirkung von Basen, analog dem Glyoxal, sich in Oxybuttersäure, welche die wahre Homologe der Glycolsäure ist, zu zersetzen, und endlich 4) die erfolglosen Versuche, aus dem Produkt der Reduction des Succinylchlorids Buttersäure zu gewinnen. Ausser diesen Thatsachen sprach noch zu Gunsten der obigen Schlussfolgerung das damals bekannte Verhalten des Phtalylchlorids. Bekanntlich haben H. Kolbe nnd G. Wischin[2]) durch Reduction dieses Chlorids eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_8H_6O_2$ erhalten und dieselbe als Phtalsäurealdehyd angesprochen.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **171**, 258.

[2]) Zeitschr. Chem. 1866, S. 315.

Die i. J. 1877 aus A. Baeyer's Laboratorium veröffentlichte Arbeit Hessert's[1]), welche neues Licht auf die Constitution dieses Produktes geworfen hat, erschütterte in meinen Augen auch die oben angeführte Ansicht. Obwohl bereits zu jener Zeit das zu eingehender Prüfung der schwebenden Frage erforderliche Material dargestellt war und mit demselben einige neue Beobachtungen gemacht waren, wurde es mir doch erst in der letzten Zeit möglich, die Untersuchung zu Ende zu führen, da ich durch andere Arbeiten, hauptsächlich aber durch eine anhaltende Krankheit an der Vollendung verhindert war. — In diesem Zwischenraume, nämlich vor etwa 2 Jahren, und vor dem Erscheinen der Notiz von Jul. Bredt[2]) habe ich die in meiner vorläufigen Mittheilung[3]) veröffentlichte Beobachtung gemacht, welche mich bewog, von meiner früheren Auffassung der Structur des von mir erhaltenen Produktes abzustehen und in demselben das Anhydrid der normalen Oxybuttersäure, folglich eine zu der Reihe der Verbindungen, welche R. Fittig als Lactone bezeichnet, angehörige Verbindung anzuerkennen, aber nicht als Bernsteinsäurealdehyd, wie ich früher angenommen.

Obwohl die in vorliegender Abhandlung angeführten Resultate nicht alle Einzelnheiten meiner früheren Arbeit berühren, so glaube ich doch, dass diese Untersuchungen schon als zur Genüge abgerundet gelten können, weshalb ich mich entschliesse, dieselben schon jetzt der Oeffentlichkeit zu übergeben, ohne die Beendigung anderer, in dieser Richtung unternommener Versuche abzuwarten. Ausser dem Gesagten hat mich zur Publication noch der Umstand be-

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. **10**, 1445.

[2]) Das. **13**, 748. — Ich citire hier die Notiz von J. Bredt in der Absicht, die Irrthümlichkeit von R. Fittig's Meinung zu zeigen, welche er in seiner Abhandlung über die Constitution der Lactone (Ann. Chem. Pharm. **208**, 112) ausgesprochen, dass ich erst dann meinen Fehler erkannt habe, nachdem J. Bredt in seiner Notiz auf die Wahrscheinlichkeit aufmerksam gemacht hat, dass meine Verbindung kein Aldehyd, sondern ein Lacton sei.

[3]) Ber. Berl. chem. Ges. **13**, 1061.

wogen, dass in der letzten Zeit Arbeiten zu erscheinen anfingen, welche das von mir untersuchte Gebiet nahe berühren; als Beispiel weise ich auf die Würzburger Dissertation von W. Sonne: „Ueber Gamma-Oxybuttersäure“ hin.

Darstellung des Butyrolactons. Um diese Verbindung zu erhalten, wurde die Reduction des Succinylchlorids unter denselben Bedingungen wie früher[1]) ausgeführt; es ist aber eine geringe Abänderung in der Reindarstellung des Lactons gemacht worden. Nach der Trennung des Lactons von Bernsteinsäureäther habe ich früher die Entfernung des Wassers aus der wässrigen Lactonlösung durch Eindampfen auf dem Wasserbade empfohlen. Jedoch ist diese Operation nicht vortheilhaft, da das Lacton nach den letzten Versuchen mit den Wasserdämpfen ziemlich flüchtig ist. — Deshalb wurde dieses Verfahren verlassen und zur Extraction des Lactons aus der wässrigen Lösung Aether verwendet. Da aber das Lacton aus der Lösung in viel Wasser sich schwer extrahiren lässt, so wurde, um eine möglichst vollständige Extraction zu erreichen und dieselbe zugleich zu beschleunigen, die wässrige Lactonlösung nicht direct mit Aether behandelt, sondern dieselben vorerst durch Destillation concentrirt. Ganz in derselben Weise wurde das mit den Wasserdämpfen übergegangene Lacton aus den ersten und den folgenden Destillaten extrahirt. Durch Wiederholung dieser Manipulationen wurde der grösste Theil des Lactons aus der Lösung gewonnen; ich begnügte mich gewöhnlich mit dreimaliger Wiederholung der betreffenden Operation; das in den mit Aether behandelten wässrigen Lösungen zurückgebliebene und in dem letzten Destillat enthaltene Lacton wurde zur Darstellung irgend eines Salzes der normalen Oxybuttersäure verwendet. Das aus den ätherischen Lösungen gewonnene Lacton wurde durch Fractioniren in ganz derselben Weise, wie früher, gereinigt.

Schliesslich ist hervorzuheben, dass in der Aussicht auf grössere Ausbeute des Lactons jener trockne Rückstand berücksichtigt werden muss, welcher nach dem Behandeln des

[1]) Ann. Chem. Pharm. 171, 261.

Rohproduktes mit Aether zurückbleibt, da aus demselben ziemlich beträchtliche Menge Lactons gewonnen wird. Aus diesem trocknen Rückstand wurde das Lacton auf ganz dieselbe Art[1]), wie früher, aus der wässrigen Lösung in der obigen Weise gewonnen.

Eigenschaften des Butyrolactons. Ca. 25 Grm. Lacton vom Siedepunkt 201°—203° haben dazu gedient, einige physikalische Eigenschaften desselben zu bestimmen. In der Absicht, seine Siedetemperatur genauer festzustellen, wurde diese Menge der fractionirten Destillation unterworfen, welche folgendes Resultat lieferte: Aus 25 Grm. habe ich 20 Grm. constant bei 203° siedenden Lactons erhalten (Barometerstand: 753,8 Mm. bei 0°; das Thermometer befand sich bis + 90° im Dampfe; Temperatur am Destillirgefässe 42°). Der auf 760 Mm. reducirte und corrigirte Siedepunkt des Lactons beträgt demnach 206°. Die Reinheit des erhaltenen Lactons ergiebt sich aus nachstehender Analyse:

0,3205 Grm. des Lactons gaben 0,654 Grm. CO_2 u. 0,208 Grm. H_2O.

	Berechnet.		Gefunden.
C_4	48	55,81	55,65
H_6	6	6,97	7,21
O_2	32	37,22	—
	86	100,00	

Die Bestimmung des specifischen Gewichts lieferte folgende Zahlen:

Gewicht des Wassers bei 0°	1,0025 Grm.
„ „ Lactons bei 0°	1,1470 „
„ „ „ „ 16°	1,1315 „
Specifisches Gewicht bei 0°	1,1441 „
„ „ „ 16° auf Wasser von 0° bezogen	1,1286 „
Ausdehnungscoëfficient für 1° zwischen 0° und 16°.	0,00086 „

Hinsichtlich der übrigen physikalischen Eigenschaften des Lactons, nämlich seines äusseren Aussehens, seiner Consistenz und Löslichkeit kann ich nur meine früheren Beobachtungen bestätigen.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **171**, 288.

Die Ueberführung des Butyrolactons in normale γ-Oxybuttersäure. Zur Darstellung derselben wurden 5 Grm. Lacton mit Aetzbaryt unter denselben Bedingungen wie früher[1]) behandelt, das Barytsalz alsdann durch Schwefelsäure zersetzt, und die freie Säure mit Aether extrahirt. Die Extraction mittelst Aether wurde anfangs direct mit der erhaltenen Lösung ausgeführt; nachdem aber die Beobachtung gemacht worden, dass die Säure sich aus viel Wasser nur schwer extrahiren lässt, so wurde das Verfahren, welches zur Extraction des Lactons aus der wässrigen Lösung diente, angewendet. Jedoch vor der Anwendung dieses letzten Verfahrens entfernte ich die in der Lösung befindliche geringe Menge Schwefelsäure, um der Möglichkeit einer schädlichen Einwirkung der Schwefelsäure auf die Oxybuttersäure bei der Destillation vorzubeugen. Die Schwefelsäure wurde durch Bleicarbonat entfernt, das in die Lösung übergegangene Blei durch Schwefelwasserstoff gefällt und endlich der Ueberschuss des letzteren durch Erwärmen vertrieben. — Da auch vermittelst dieses Verfahrens mir nicht gelungen war, die Säure vollständig zu extrahiren, so wurde der in der wässrigen, mit Aether behandelten Flüssigkeit und in dem letzten Destillate zurückgebliebene Rückstand der Säure zur Darstellung eines Salzes der normalen Oxybuttersäure verwendet. Nach der beschriebenen Behandlung mit Aether wurden ca. 3 Grm. roher Säure gewonnen. Nachdem ich mich durch einen vorläufigen Versuch von der Flüchtigkeit der Säure überzeugt hatte, unterwarf ich die ganze Menge der fractionirten Destillation. Durch dieses Fractioniren gelang es mir bald, ohngeachtet der geringen Menge der Säure und ihres Wassergehaltes, ca. $1^1/_2$ Grm. der zwischen 201° und 203° siedenden Flüssigkeit zu gewinnen. Die Analyse dieser Portion gab folgende Zahlen:

0,187 Grm. der Substanz gaben 0,3795 Grm. CO_2 und 0,121 Grm. H_2O.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 171, 270.

	Berechnet.		Gefunden.
C_4	48	55,81	55,36
H_6	6	6,97	7,12
O_2	32	37,22	—
	86	100,00	

Demnach hat die bei der Destillation der Oxybuttersäure gewonnene Verbindung dieselbe Zusammensetzung, wie das Produkt der Reduction von Succinylchlorid. Nach Ueberführung der erhaltenen Verbindung in ihr Baryt- und Kalksalz und Vergleichung dieser mit den Salzen der normalen Oxybuttersäure, sowie mit Rücksicht auf den Siedepunkt und die übrigen Eigenschaften des Destillationsproduktes konnte an der Identität der beiden Verbindungen nicht mehr gezweifelt werden.

Diese Thatsache war es, welche mich bewog, meine frühere Ansicht über die Constitution des durch Reduction des Succinylchlorids gewonnenen Produktes aufzugeben. Wenn man diese Verbindung als Bernsteinsäurealdehyd ansieht, so wird es sehr schwer, seine Rückbildung aus der normalen Oxybuttersäure zu erklären, — eine solche Umwandlung hat wenigstens bei dem gegenwärtigen Zustand unserer Kenntnisse keine Analogie. Die Sache erklärt sich aber leicht und einfach, wenn man annimmt, die erhaltene Verbindung sei das Anhydrid der normalen Oxybuttersäure.

Hinsichtlich der Leichtigkeit, mit welcher sich die normale Oxybuttersäure in Anhydrid und Wasser zerlegt, erscheint es mir unerklärlich, warum W. Sonne[1]) eine solche Umwandlung mit der γ-Oxybuttersäure, welche er aus α-Acetylgammaoxybuttersäureäther:

$$CH_2 . OH\text{-}CH_2\text{-}CH(CH_3CO)\text{-}CO . OC_2H_5$$

gewonnen hatte, nicht hat bewerkstelligen können.

Eigenschaften der normalen Oxybuttersäure. Diese Säure scheidet sich aus ätherischer Lösung als eine Flüssigkeit aus, welche beim Aufbewahren im Exsiccator, ohne zu krystallisiren, sich verflüchtigt. Mit den Wasser-

[1]) S. dessen Dissertation, S. 32.

dämpfen ist die Säure gleichfalls flüchtig, was durch folgenden directen Versuch nachgewiesen wurde: Nachdem ihre wässrige Lösung aus einem Oelbade zur Hälfte abdestillirt war, wurde die Säure durch Aether, wie aus dem Rückstande, so auch aus dem Destillate extrahirt. — Diese Beobachtung steht im Widerspruche mit den Angaben von W. Sonne[1]), wonach γ-Oxybuttersäure mit den Wasserdämpfen fast gar nicht flüchtig ist.

Die aus ihrem Barytsalze auf die oben erwähnte Weise abgeschiedene oder durch directes Auflösen des Lactons in Wasser dargestellte normale Oxybuttersäure reagirt schwach sauer. Mit den Metalloxydhydraten giebt sie, soweit meine Untersuchungen reichen, leicht Salze; die Carbonate, mit Ausnahme der alkalischen, sättigen die Säure nicht vollständig, was aus dem Umstande geschlossen werden konnte, dass durch Carbonate stets geringere Mengen oxybuttersaurer Salze gewonnen wurden, als der dazu verwandten Oxybuttersäure entsprach. — Von den Salzen der normalen Oxybuttersäure sind folgende dargestellt:

Das Kaliumsalz ist durch Einwirkung von kohlensaurem Kali auf die wässrige Lactonlösung bereitet worden; das überschüssige Carbonat wurde durch Auflösen des trocknen Salzes in Alkohol entfernt. Durch Verdampfen der wässrigen Lösung im Exsiccator wird das Salz zuerst als Syrup erhalten, welcher später zu einer aus strahlenförmig gruppirten Büscheln von faseriger Structur bestehenden Masse erstarrt. Uebrigens verliert das Salz beim längeren Aufbewahren unter dem Exsiccator ziemlich bald seinen Glanz und wird trübe. Aus alkoholischer Lösung scheidet sich das Salz in Warzen aus. An der Luft zerfliesst es rasch. Die Analyse des im Exsiccator getrockneten Salzes ergab Folgendes:

0,621 Grm. des Salzes gaben 0,385 Grm. SO_4K_2.

	Berechn. für $C_4H_7O_3K$.	Gefunden.
K	27,46	27,79

[1]) S. dessen Dissertation S. 20.

W. Sonne[1]) beschreibt die Eigenschaften des oxybuttersauren Kalis in folgender Weise: Das aus der Säure und Kaliumhydroxyd dargestellte Salz bildet einen farblosen Syrup, der auch nach dem Erhitzen auf 110°—120° seine Syrupconsistenz beibehält.

Das Natriumsalz wurde auf dieselde Art wie das Kaliumsalz erhalten. Beim Verdampfen der wässrigen Lösung im Exsiccator blieb dasselbe als Syrup zurück, welcher später sich in eine aus undeutlichen Nadelbüscheln bestehende Masse verwandelte. — Aus Alkohol krystallisirt das Salz in dendritischen Aggregaten, mit abgerundeten, gleichsam abgeschmolzenen Kanten. An der Luft ist das Salz zerfliesslich. Die Analyse des Salzes gab folgendes Resultat:

0,252 Grm. des Salzes gaben 0,143 Grm. SO_4Na_2.

	Gefunden.	Ber. für $C_4H_7O_3Na$.
Na	18,38	18,25

Das Ammoniumsalz ist durch Sättigen der wässrigen Lactonlösung mit Ammoniak dargestellt. — Beim Verdampfen seiner Lösungen im Exsiccator bleibt dasselbe aus der wässrigen Lösung als Syrup zurück, welcher selbst nach langem Stehen im Exsiccator nicht fest wird; aus der alkoholischen Lösung krystallisirt es in ziemlich grossen kugelförmigen Aggregaten. Es ist höchst zerfliesslich.

Das Bariumsalz wurde nach der früher beschriebenen Darstellungsweise[2]) gewonnen. In Uebereinstimmung mit meinen früheren Beobachtungen schied sich das Salz aus der wässrigen Lösung als Syrup aus, welcher zu einer krystallinischen, aus sternförmigen Aggregaten bestehenden Masse erstarrt. — Nach W. Sonne's[3]) Beobachtungen wird das γ-oxybuttersaure Barium als zäher Syrup, welcher an der Oberfläche sich mit einem festen Gummi überzieht, aber nicht krystallinisch, erhalten. — Während der letzteren Untersuchungen ist auch mir die Abscheidung des Bariumsalzes in der zuletzt erwähnten Form einmal vorgekommen; die

[1]) S. dessen Dissertation, S. 27.
[2]) Ann. Chem. Pharm. **171**, 270 und 273.
[3]) S. dessen Dissertation, S. 23, 24 und 25.

Ursache dieser Erscheinung aufzuklären ist mir nicht gelungen. Dieses Bariumsalz wurde nach dem Trocknen bei 120° und nach dem Auflösen in Wasser in krystallinischer Form erhalten. Das Bariumsalz ist, selbst in der Wärme, so gut wie gar nicht in Alkohol löslich und hygroskopisch. Nach dem Trocknen bei 110° gab es bei der Analyse folgendes Resultat:

0,295 Grm. des Salzes gaben 0,2 Grm. SO_4Ba.

	Gefunden.	Ber. für $(C_4H_7O_3)_2Ba$.
Ba	39,86	39,94

Diese Analyse zeigt in Uebereinstimmung mit den in meiner früheren Abhandlung[1]) angeführten Analysen, dass unter den von mir eingehaltenen Versuchsbedingungen das normale Bariumsalz ohne Beimischung des Bariumsalzes der anhydrirten normalen Oxybuttersäure, wie dies in den Versuchen W. Sonne's[2]) der Fall war, gewonnen wurde.

Das Kalksalz wurde in derselben Weise wie das Bariumsalz erhalten. Hinsichtlich seiner Zusammensetzung und Eigenschaften kann ich alle meine früheren Beobachtungen[3]) bestätigen.

Das Zinksalz wurde durch Behandlung der wässrigen Lactonlösung mit frisch gefälltem Zinkoxydhydrat bereitet. Es wurde aus wässriger, sowie alkoholischer Lösung, beim Verdampfen derselben im Exsiccator, als Syrup erhalten, welcher zu einer undeutlich krystallinischen Masse erstarrte. Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes gab Resultate, welche auf eine Verunreinigung des normalen Salzes durch basisches oder vielleicht durch Zinkoxyd hinweisen:

1) 0,208 Grm. des Salzes, das aus alkokolischer Lösung erhalten war, gaben 0,0635 Grm. ZnO.

2) 0,659 Grm. des Salzes, das aus alkoholischer Lösung von anderer Bereitung erhalten war, gaben 0,209 Grm. ZnO.

3) 1,373 Grm. des Salzes, das aus der wässrigen Lösung erhalten war, gaben 1,744 Grm. CO_2 und 0,61 Grm. H_2O.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **171**, 273.

[2]) S. dessen Dissertation, S. 24.

[3]) Ann. Chem. Pharm. **171**, 273 und 274.

4) 0,514 Grm. des Salzes, das aus der wässrigen Lösung erhalten war, gaben 0,164 Grm. ZnO.

	Berechnet für für $(C_4H_7O_3)_2Zn$.		Gefunden.			
			1.	2.	3.	4.
C_8	96	35,43	—	—	34,64	—
H_{14}	13	5,16	—	—	4,93	—
O_6	96	35,43	—	—	—	—
Zn	65	23,98	24,49	25,45	—	25,60
	271	100,00				

Das Kupfersalz, durch Sättigen der wässrigen Lactonlösung mit frisch gefälltem Kupferoxydhydrat dargestellt, schied sich beim langsamen Verdunsten der Lösung im Exsiccator als dunkelblaue gummiartige Masse aus. Beim Erhitzen der concentrirten Lösung des Natriumsalzes der Oxybuttersäure mit schwefelsaurem Kupferoxyd wurde ein wahrscheinlich basisches Salz als hellblauer Niederschlag erhalten.

Die Darstellung des Silbersalzes in reinem Zustande ist mir misslungen. Das durch Sättigen der wässrigen Lactonlösung mit Silberoxyd erhaltene Salz blieb nach langsamem Verdunsten im Exsiccator als schwarze Masse zurück. Beim Ausfällen der concentrirten Lösung des Natriumsalzes der Oxybuttersäure mit Silbernitrat wurde es anfangs als weisser Niederschlag erhalten, welcher sich aber bald schwärzte.

Umwandlung des Butyrolactons in normale Buttersäure. Das Butyrolacton ist bis jetzt in die ihm correspondirende normale Buttersäure nicht übergeführt worden und hiermit ist auch der zwischen diesen Verbindungen vermuthete Zusammenhang auf experimentellem Wege noch nicht nachgewiesen. Nachdem der früher[1]) von mir unternommene Versuch, diese Umwandlung durch Jodwasserstoff zu realisiren, gescheitert war, habe ich in folgender Weise die Ueberführung in Buttersäure bewerkstelligt:

Beim Abdestilliren einer Mischung von 15 Grm. Phosphorjodid mit etwa 2 Grm. wässriger Butyrolactonlösung bis

[1]) Ann. Chem. Pharm. 171, 283.

auf $^2/_3$ ihres Volums habe ich zwar aus dem Destillate durch Silbercarbonat eine geringe Menge des Silbersalzes einer organischen Säure erlangt, aber dieselbe enthält keine Spur von Buttersäure. — Dieser Umstand veranlasste mich, den Destillationsrückstand einer Untersuchung zu unterwerfen. Und in der That wurde aus diesem durch Aether eine ziemlich beträchtliche Menge eines öligen, in Wasser untersinkenden Produktes ausgezogen. Von der Voraussetzung geleitet, diese Verbindung sei Jodbuttersäure, unterwarf ich dieselbe der reducirenden Wirkung von Natriumamalgam in saurer Lösung, wobei die saure Reaction durch Schwefelsäure unterhalten wurde. Nach beendeter Reaction wurde die Flüssigkeit durch Schwefelsäure stark sauer gemacht und zum grössten Theil abdestillirt. Die im Destillat enthaltene Säure wurde mit Silbercarbonat gesättigt, und alsdann diese Lösung in zwei Theile getheilt; der eine wurde für sich eingedampft; der andere, mit Schwefelsäure zersetzt, abdestillirt und mit kohlensaurem Kalk gesättigt.

Das Silbersalz krystallisirt in Nadeln, welche beim Glühen starken Buttersäuregeruch entwickeln; seine Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1165 Grm. des Salzes ergaben nach dem Glühen 0,0645 Grm. Ag.

	Gefunden.	Ber. für $C_4H_7O_2Ag$.
Ag	55,36	55,38

Das Kalksalz wurde beim Eindampfen auf dem Wasserbade in durchsichtigen Krystallen, welche beim Abkühlen sich in der Mutterlauge wieder auflösten, erhalten. — Diese Lösung gab beim Stehen im Exsiccator das Salz in Form von Blättern, welche analysirt wurden.

1) 0,4975 Grm. des Salzes erlitten beim Erhitzen auf 105° einen Gewichtsverlust von 0,037 Grm.

2) 0,4605 Grm. des bei 105° getrockneten Salzes gaben 0,29 Grm. SO_4Ca.

Danach ist die Identität der erhaltenen Säure mit der normalen Buttersäure festgestellt, deren Entstehung durch die folgenden zwei Gleichungen ausgedrückt wird:

1. $\begin{matrix}CH_2-CO\\ |\\ CH_2-CH_2\end{matrix}\!\!>\!O + HJ = \begin{matrix}CH_2-CO.OH\\ |\\ CH_2-CH_2J\end{matrix}$

2. $\begin{matrix}CH_2-CO.OH\\ |\\ CH_2-CH_2J\end{matrix} + 2H = \begin{matrix}CH_2.COOH\\ |\\ CH_2-CH_3\end{matrix} + HJ.$

Von anderen Umwandlungen des Lactons und der normalen Oxybuttersäure wurde bis jetzt ihr Verhalten gegen ein Chromsäuregemisch mit neuem Material geprüft. In beiden Fällen wurden Resultate erhalten, welche meine früheren Angaben[1]) vollkommen bestätigen.

Ueber zwei neue Derivate des Sulfoharnstoffs;

von

M. Nencki und **N. Sieber.**

Sulfoharnstoff löst sich beim Erwärmen in Acetessigäther allmählich auf. Die Lösung nimmt eine gelbe Färbung an, und wenn das Erwärmen in einem Fractionirkölbchen mit vorgelegtem Kühler ausgeführt wird, so kann man sich leicht überzeugen, dass bei dieser Reaction neben etwas unverändertem Aether und schwefelhaltigen Aethylverbindungen hauptsächlich Alkohol entweicht. Ist der Sulfoharnstoff gelöst, so wird durch Wasserzusatz aus der Schmelze eine neue krystallinische, in Wasser schwer lösliche Substanz gefällt, die aus heissem Wasser mehrfach umkrystallisirt und analysirt, nach der Formel $C_5H_6ON_2S$ zusammengesetzt ist.

Die lufttrockne Substanz verliert auch bei 150° nichts mehr an Gewicht und ergab folgende Zahlen:

0,3626 Grm. der Substanz gaben 0,5631 Grm. CO_2 und 0,1505 Grm. H_2O oder 42,35 % C und 4,61 % H.

0,2960 Grm. der Substanz gaben 0,4564 Grm. CO_2 und 0,1251 Grm. H_2O oder 42,08 % C und 4,69 % H.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 171, 274 und 279.

0,2506 Grm. der Substanz gaben 47,2 Ccm. feuchtes N-Gas bei 28,5° und 717 Mm. Bar. oder 19,50 % N.

0,2379 Grm. gaben 44,7 Ccm. N-Gas bei 25,5° und 713 Mm. Bar. oder 19,68 % N. Von dem Barometerstande wurde hier die Tension des Wasserdampfes aus 20proc. Kalilauge, über welcher das Volum des Gases abgelesen wurde, abgezogen.

0,2129 Grm. der Substanz gaben 0,3487 Grm. SO_4Ba oder 22,49 % S.

Versuch:		Berechnet:	
C	42,35 und 42,08 %	C_5	42,25 % C
H	4,61 „ 4,69 „	H_6	4,25 „ H
N	19,50 „ 19,68 „	N_2	19,71 „ N
S	22,49 %	S	22,53 „
		O	11,26 „

Wie schon erwähnt, ist die Substanz in Wasser schwer löslich, doch nimmt die Löslichkeit mit der Wärme bedeutend zu, so dass sie sich gut aus heissem Wasser umkrystallisiren lässt. In Alkohol ist sie ebenfalls nur wenig löslich, noch weniger in Aether. Leicht löslich ist sie in Alkalien, woraus sie durch Säuren in unregelmässig gezackten, rhombischen Blättchen gefällt wird. Durch Metalloxyde, Jod u. s. w. wird sie nicht entschwefelt. Den Krystallen scheint eine blassgelbe Farbe eigenthümlich zu sein; sie schmelzen im Capillarröhrchen auch oberhalb 300° nicht. Die heisse, wässrige Lösung der Substanz giebt mit Silbersalpeter einen amorphen gelblichen Niederschlag, der gut ausgewaschen zunächst im Exsiccator, sodann im Luftbade bei 110° getrocknet und analysirt, folgende Zahlen ergab:

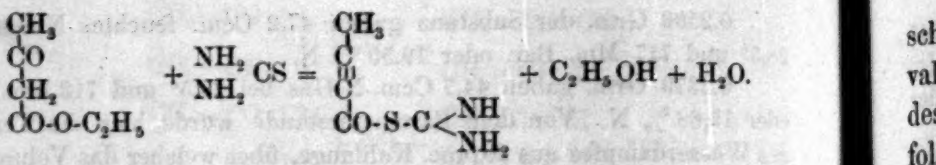
0,4438 Grm. der Substanz gaben 30 Ccm. N-Gas bei 9,5° und 708 Mm. Bar. oder 7,74 % N.

0,3087 Grm. der Substanz, mit Salpetersäure und Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre erhitzt, gaben 0,249 Grm. AgCl oder 60,34 % Ag. Die von AgCl abfiltrirte Flüssigkeit, mit Chlorbariumlösung versetzt, gab 0,210 Grm. SO_4Ba oder 9,26 % S.

0,4578 Grm. gaben 0,2837 Grm. CO_2 und 0,0637 Grm. H_2O oder 16,90 % C und 1,52 % H.

Aus diesen Zahlen wird folgende Zusammensetzung des Silbersalzes = $C_5H_4Ag_2N_2SO$ abgeleitet, welcher Formel 7,85 % N, 60,67 % Ag, 8,98 % S, 16,85 % C und 1,12 % H entsprechen.

Die Bildung dieses Körpers erfolgt offenbar nach folgender Gleichung:



Diese Bildungsgleichung deutet gleichzeitig auch an unsere Ansicht über die moleculare Structur dieser Substanz, wonach sie als Sulfoharnstoff der Methylacetylencarbonsäure: $CH_3-C\equiv C-COOH$ aufzufassen wäre. Gegen die Annahme, dass der Sauerstoff nicht mit den Wasserstoffen des Acetessigäthers, sondern mit denen des Sulfoharnstoff als Wasser ausgetreten sei, spricht die Zusammensetzung des Silbersalzes. Auch bieten die bis jetzt bekannten, substituirten Sulfoharnstoffe keine Analogie dafür. Bei der Einwirkung von Sulfoharnstoff auf Acetessigäther entsteht diese Substanz übrigens nur in geringer Menge. Wir haben am zweckmässigsten gefunden, gleiche Gewichtstheile Sulfoharnstoff und Acetessigäther allmählich auf 150° zu erhitzen, bis der Sulfoharnstoff gelöst wird. Man erhält so aus 40 Grm. Sulfoharnstoff und 40 Grm. Acetessigäther etwa 6 bis 7 Grm. der neuen Verbindung.

Sulfuvinursäure.

Mit diesem Namen wollen wir eine, in mancher Hinsicht interessante Verbindung bezeichnen, welche das Produkt einer, wie es scheint, zwischen Sulfoharnstoff und zweifach halogensubstituirten Säuren ziemlich allgemeinen Reaction ist.

Erwärmt man auf dem Wasserbade wässrige concentrirte Lösungen von Sulfoharnstoff und Bibrombrenztraubensäure, so findet eine lebhafte Einwirkung der beiden Substanzen auf einander statt. Es scheidet sich Schwefel ab, und aus der warm filtrirten Lösung krystallisirt beim Erkalten die Bromwasserstoffverbindung der Sulfuvinursäure, deren Analysen zu der Formel: $C_4H_4N_2SO_2HBr$ führten.

Die Zusammensetzung dieses Salzes, sowie der Umstand, dass, wie die Wägung zeigte, nur die Hälfte des im Schwefelharnstoff angewendeten Schwefels bei der Reaction abge-

schieden wurde, belehrten uns sehr bald, dass hier ein Aequivalent der Bibrombrenztraubensäure auf zwei Aequivalente des Sulfoharnstoffs einwirkt, und zwar in zwei aufeinander folgenden Phasen. Es entsteht offenbar zunächst unter Abspaltung von Schwefel und Bildung von Bromwasserstoff eine Säure von der Zusammensetzung: $C_3H_2O_3$ nach der Gleichung: $C_3H_2Br_2O_3 + CSN_2H_4 = C_3H_2O_3 + CN_2H_2 + 2(BrH) + S$. In der zweiten Phase verbindet sich dann die Säure $C_3H_2O_3$ mit einem zweiten Molekül Sulfoharnstoff unter Austritt von Wasser: $C_3H_2O_3 + CSN_2H_4 = C_4H_4N_2SO_2 + H_2O$. — Werden in der That auf ein Aequivalent der Bibrombrenztraubensäure zwei Aequivalente Sulfoharnstoff angewendet, und sind die Substanzen rein, so ist die Ausbeute an Sulfuvinursäure nahezu die berechnete. Bei der Darstellung wird zweckmässig, nachdem die Haupteinwirkung stattgefunden hat, von abgeschiedenem Schwefel filtrirt und das Filtrat bis zur beginnenden Krystallisation des bromwasserstoffsauren Salzes auf dem Wasserbade verdunstet. Es scheidet sich hierbei von Neuem etwas Schwefel ab, indem geringe Mengen der unzersetzten Bibromsäure und des Sulfoharnstoffs nachträglich aufeinander einwirken.

Durch Umkrystallisiren des bromwasserstoffsauren Salzes aus heisser wässriger Bromwasserstoffsäure wird zunächst das erstere rein dargestellt, und sodann durch genaue Neutralisation mit Alkali die in Wasser schwer lösliche Sulfuvinursäure abgeschieden. Sie fällt hierbei entweder als gelber krystallinischer Niederschlag oder in Form von amorphen Flocken aus, welche letztere allmählich beim Stehen, rascher beim Umrühren krystallinisch werden. Oefters aus heissem Wasser umkrystallisirt, kann sie ganz farblos erhalten werden. Aus wässrigen Lösungen scheidet sie sich beim Erkalten in schiefen rhombischen Tafeln oder Nadeln mit zwei Molekülen Krystallwasser aus, das nicht im Exsiccator über Schwefelsäure, sondern erst im Luftbade bei 110° entweicht.

0,9457 Grm. der Substanz, bei 110° getrocknet, verloren 0,1889 Grm. an Gewicht oder 19,94 %. Die Formel: $C_4H_4SN_2O_2 + 2H_2O$ verlangt einen Gewichtsverlust an Krystallwasser von 20,0 %.

0,2499 Grm. der bei 110° getrockneten Substanz gaben 0,3047 Grm. CO_2 und 0,0626 Grm. H_2O oder 33,33 % C und 2,78 % H.

0,3107 Grm. gaben 0,3815 Grm. CO_2 und 0,0911 Grm. H_2O oder 33,48 % C und 3,25 % H.

0,2888 Grm. der Substanz gaben 51 Cem. N-Gas bei 16° und 717 Mm. Bar. = 0,056275 Grm. N-Gas oder 19,48 %.

0,2278 Grm. gaben 0,3649 Grm. SO_4Ba oder 22,0 % S.

	Versuch.		Berechnet.	
C	33,25 und 33,48 %		C_4	33,33 %
H	2,78 „ 3,25 „		H_4	2,78 „
N	19,48 %		N_2	19,44 „
S	22,00 „		S	22,22 „
			O_2	22,22 „

Wie schon erwähnt, ist die Sulfuvinursäure in kaltem Wasser schwer löslich, viel leichter in heissem, und wird am besten durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. Die wässrige Lösung reagirt stark sauer. In Alkohol, auch in der Wärme ist sie nur wenig löslich. Minimale Mengen werden auch von Aether gelöst. In fixen Alkalien und Ammoniak löst sie sich leicht auf und bildet damit leicht lösliche, krystallinische Salze. Charakteristisch ist das Verhalten der Sulfuvinursäure gegen alkalische Kupferoxydlösungen, die schon in der Kälte unter Abscheidung von Kupferoxydul reducirt werden. Bei stärkeren Concentrationen und Erwärmen entsteht an den Wänden des Reagenzröhrchens ein metallischer Kupferspiegel. Charakteristisch ist ferner die tief violette Färbung, welche in der wässrigen Lösung der Sulfuvinursäure durch Zusatz von Eisenchloridlösung hervorgerufen wird. Den Entschwefelungsagentien gegenüber ist sie sehr beständig und wird, auch längere Zeit mit Quecksilberoxyd, Bleioxyd u. s. w. gekocht, nicht verändert. Erst durch längeres Kochen mit concentrirten Lösungen der Alkalien wird die Substanz zersetzt, und auf Zusatz von Säuren entweicht Schwefelwasserstoff.

Obgleich die Sulfuvinursäure gegen Mineralsäuren sich wie eine Base verhält und damit beständige, schön krystallisirende Salze bildet, so ist sie andererseits durch ihr Verhalten gegen Metalle hinreichend als eine Säure charakterisirt. Die Sulfuvinursäure ist einbasisch und ihre Salze nach der allge-

meinen Formel $C_4H_3MN_2SO_2$ zusammengesetzt. Wir haben folgende dargestellt und analysirt:

Das Calciumsalz, $(C_4H_3N_2SO_2)_2Ca$, wird erhalten durch Auflösen von kohlensaurem Kalk in heisser wässriger Lösung der Säure und krystallisirt beim Erkalten des Filtrates in rhombischen Blättchen und Tafeln.

0,3274 Grm. des bei 110° getrockneten Salzes gaben 0,1326 Grm. SO_4Ca oder 11,94 % Ca. Der obigen Formel entsprechen 12,27 % Ca.

Magnesiumsalz, $(C_4H_3N_2SO_2)_2Mg$, erhalten durch Auflösen von gebrannter Magnesia in heisser wässriger Lösung der Säure, krystallisirt wasserfrei in undeutlichen Blättchen und Schüppchen.

0,225 Grm. des Salzes gaben 0,0783 Grm. $P_2O_7Mg_2$ oder 7,57 % Mg, berechnet 7,74 % Mg.

Zinksalz, $(C_4H_3N_2SO_2)_2Zn$, scheidet sich aus als ein in Wasser sehr schwer löslicher, aus mikroskopischen, concentrisch gruppirten Nadeln bestehender Niederschlag, wenn heisse wässrige Lösungen von essigsaurem Zink und Sulfuvinursäure mit einander vermischt werden. Das Salz enthält kein Krystallwasser.

0,5361 Grm. des Salzes gaben 0,1234 Grm. ZnO oder 18,46 % Zn und 0,251 Grm. der Substanz gaben 36,2 Ccm. N bei 15,5° und 714 Mm. Bar. = 0,03967 Grm. N oder 15,80 %. Die obige Formel verlangt 18,5 % Zn und 15,95 % N.

Das oben erwähnte bromwasserstoffsaure Salz, $C_4H_4N_2SO_2BrH$, krystallisirt wasserfrei. Wiederholt aus wenig verdünnter Bromwasserstoffsäure umkrystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet, lieferte es uns bei der Analyse folgende Zahlen:

0,233 Grm. der Substanz gaben 0,1796 Grm. CO_2 und 0,0686 Grm. H_2O oder 21,02 % C und 2,41 % H.

0,2616 Grm. Substanz gaben 29 Ccm. N bei 15° und 718 Mm. Bar. oder 12,27 % N.

0,2282 Grm. der Substanz gaben 0,1896 Grm. AgBr oder 35,35 % Br.

0,2416 Grm. der Substanz gaben 0,2527 Grm. SO_4Br oder 14,36 % S.

Der Formel $C_4H_4N_2SO_2BrH$ entsprechen 21,33 % C, 2,22 % H, 12,44 % N, 35,55 % Br und 14,36 % S.

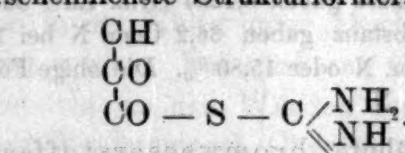
Das salzsaure Salz, durch Auflösen der Sulfuvinursäure in verdünnter Salzsäure und Umkrystallisiren aus heissem Wasser gewonnen, krystallisirt ebenfalls wasserfrei.

0,2856 Grm. der über SO_4H_2 getrockneten Substanz gaben 0,2268 Grm. AgCl oder 19,64 % Cl. Die Formel $C_4H_4N_2SO_2$ verlangt 19,66 % Cl.

Das salpetersaure Salz, $C_4H_4N_2SO_2 . NO_3H + H_2O$, krystallisirt in langen weissen Nadeln und ist im Wasser weniger als die beiden vorhergehenden löslich. Das Krystallwasser entweicht erst im Luftbade bei 100°; dabei färbt sich das Salz roth und erleidet theilweise Zersetzung.

0,2299 Grm. der über SO_4H_2 getrockneten Substanz gaben 0,181 Grm. CO_2 und 0,071 Grm. H_2O oder 21,03 % C und 3,42 % H. Berechnet für $C_4H_4N_2SO_2NO_3H + H_2O$ 21,3 % C und 3,11 % H.

Die Sulfuvinursäure hat die Zusammensetzung der bis jetzt unbekannten Sulfbarbitursäure. Abgesehen von ihrem ganzen Verhalten ergiebt schon ihre Entstehung aus der Bibrombrenztraubensäure, dass sie mit der Sulfbarbitursäure nur isomer sein kann. Berücksichtigt man den Verlauf der Reaction, sowie den Umstand, dass die Sulfuvinursäure sich nicht entschwefeln lässt, so ergiebt sich für die Säure folgende, wahrscheinlichste Strukturformel:



Man kann hier die zwei, früher mit Br_2 verbundenen Affinitäten des Kohlenstoffs entweder als ungesättigt, oder dieses Kohlenstoffatom als zweiwerthig, oder auch als mit dem Schwefelatom — das in diesem Falle vierwerthig wäre — gebunden ansehen. Wir haben die freie Säure CH—CO—COOH darzustellen versucht und zu dem Zwecke 10 Grm. der Sulfuvinursäure mit dem 5fachen Gewichte 30proc. Kalilösung eine Stunde lang am Rückflusskühler gekocht. Hierauf wurde die Flüssigkeit mit Salzsäure angesäuert, wobei viel Schwefelwasserstoff entwich, auf dem Wasserbade verdunstet und der Rückstand mit Aether extrahirt.

In den Aether ging eine saure Flüssigkeit über, welche nach Abdestilliren des Aethers als ein Syrup hinterblieb,

der nicht krystallisiren wollte, sich an der Luft stark bräunte und aus welchem immer von Neuem braune, humusartige Flocken sich abschieden. Aus diesem syrupigen Rückstande irgend ein krystallisirbares Salz darzustellen, ist uns nicht gelungen.

Um die Richtigkeit unserer Ansicht über die Bildung und die Strukturformel der Sulfuvinursäure zu prüfen, haben wir auch das Verhalten der Bibrombernsteinsäure gegen Sulfoharnstoff in den Kreis unserer Untersuchung gezogen. Wir erwarteten, dass hierbei das Sulfureïd der Fumar- oder Maleïnsäure entstehen werde. Der Versuch zeigte, dass unsere Voraussetzung richtig war, nur bleibt die Reaction auf halbem Wege stehen. Erhitzt man die wässrige Lösung von Sulfoharnstoff und Dibrombernsteinsäure zum Sieden, so wird ebenfalls Schwefel abgeschieden. Gleichzeitig scheidet sich aber in undeutlichen, gelblichen Krystallblättchen ein Körper aus, dessen genauere Untersuchung ergab, dass er Fumarsäure war. Die Reaction zwischen Dibrombernsteinsäure und Sulfoharnstoff verläuft ganz glatt im Sinne folgender Gleichung:

$$C_2H_2Br_2\begin{matrix}CO_2H\\CO_2H\end{matrix} + \begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}CS = C_2H_2\begin{matrix}CO_2H\\CO_2H\end{matrix} + CN_2H_2 + 2(HBr) + S.$$

Die so erhaltene Säure, welche alle Eigenschaften der Fumarsäure hatte, wurde nur einmal aus verdünnter Salpetersäure umkrystallisirt und sodann analysirt.

0,2781 Grm. der Substanz gaben 0,4209 Grm. CO_2 und 0,0932 Grm. H_2O oder 41,27 % C und 3,72 % H. Die Formel $C_4H_4O_4$ verlangt 41,38 % C und 3,44 % H.

Diese Zusammensetzung wurde noch durch die Analyse des Silbersalzes bestätigt. Maleïnsäure entsteht hierbei nicht.

Hier, so wie bei der Zersetzung mit Bibrombrenztraubensäure zerfällt nach obiger Gleichung der Sulfoharnstoff in Cyanamid, Wasserstoff und Schwefel. Wir brauchen wohl kaum zu erwähnen, dass in den Laugen unverändertes Cyanamid nicht mehr aufzufinden war, da wie zu erwarten, durch längeres Kochen in stark saurer Lösung Cyanamid unter Aufnahme von Wasser in Kohlensäure und Ammoniak zerfällt.

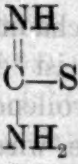
Zum Schluss unserer Mittheilung wollen wir noch eine

Bemerkung bezüglich der molecularen Struktur unserer Verbindungen, sowie des Sulfoharnstoffs selbst hinzufügen.

Bekanntlich lässt sich Sulfoharnstoff, sowie die substituirten Sulfoharnstoffe mit Alkoholradikalen und auch der Acetylsulfoharnstoff durch Metalloxyde, Jod u. s. w. leicht entschwefeln. Alle diese Entschweflungsagentien sind den beiden hier beschriebenenen Körpern, ähnlich wie dem Sulfhydantoïn von Maly, gegenüber, unwirksam. Die Widerstandsfähigkeit des Sulfhydantoïns gegen Entschweflungsmittel war auch eine von den Ursachen, welche Liebermann[1]) bewogen die Formel dieses Körpers nicht als: $CS<\begin{matrix}NH-CH_2\\NH-CO\end{matrix}$ sondern als: $C\begin{matrix}=NH\\-S-CH_2-CO\\-NH-\end{matrix}$ aufzufassen. Die Richtigkeit der letzteren Formel wurde dann von Andreasch, nach dessen Beobachtung durch einfaches Eindampfen eines wässrigen Gemisches von Cyanamid und Thioglykolsäure Sulfhydantoïn entsteht, bestätigt. Der Prozess verläuft hier nach der Gleichung: $C\begin{matrix}=N\\-NH_2\end{matrix} + HS-CH_2-CO_2H = C\begin{matrix}=NH\\-NH_2\end{matrix}$ $S-CH_2-CO_2H$

Da das Sulfhydantoïn demnach kein entsprechendes Analogon des wahren Hydantoïns: $CO<\begin{matrix}NH-CH_2\\NH-CO\end{matrix}$ ist — ob das bekannte Hydantoïn die Zusammensetzung: $CO<\begin{matrix}NH-CH_2\\NH-CO\end{matrix}$ hat, lassen wir vorläufig dahingestellt — so wäre es vielleicht zweckmässiger, den Körper von Maly als Isosulfhydantoïn zu bezeichnen. Uebereinstimmend mit der Auffassung Liebermann's haben auch wir in den Strukturformeln unserer neuen Verbindungen nur das andeuten wollen, dass der Schwefel nicht mit seinen beiden Affinitäten an Kohlenstoff gebunden ist. Auf Grund bisheriger Erfahrungen halten wir die Anschauung für richtig, dass in allen den substituirten Sulfoharnstoffen, die sich leicht entschwefeln lassen, die Atomgruppe C=S anzunehmen ist. Consequenterweise be-

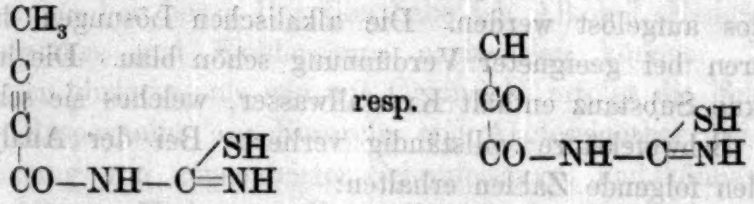
[1]) Ann. Chem. Pharm. 207, 132.



trachten wir auch den Sulfoharnstoff als nach der Formel: $\begin{matrix}H_2N\\H_2N\end{matrix}\!\!>\!C{=}S$ zusammengesetzt, entgegen Rathke[1]), welcher die unsymmetrische Formel $\begin{matrix}NH\\ \|\\ C{-}SH\\ |\\ NH_2\end{matrix}$ für wahrscheinlicher hält. Die Leichtigkeit, mit welcher aus dem Sulfoharnstoff substituirte Sulfureïde entstehen, die sich nicht entschwefeln lassen, beweist eben nur, dass das Schwefelatom im Molekül des Sulfoharnstoffs sehr leicht verschiebbar ist.

Ob die Atomverschiebung bei der Bildung des Körpers aus Acetessigäther oder Sulfuvinursäure in der Art wie wir so eben angegeben, oder vielleicht nach dem Schema:

$$\begin{matrix}CH_3\\ |\\ C\\ |||\\ C\\ |\\ CO{-}NH{-}C{=}NH\end{matrix}\!\!\begin{matrix}\\ \\ \\ \\ \diagup SH\\ \\ \end{matrix} \quad \text{resp.} \quad \begin{matrix}CH\\ |\\ CO\\ |\\ CO{-}NH{-}C{=}NH\end{matrix}\!\!\begin{matrix}\\ \\ \\ \diagup SH\\ \\ \end{matrix}$$



erfolgt, lässt sich auf Grund unserer bisherigen Kenntnisse nicht entscheiden.

Bern, im December 1881.

Ueber eine neue Bildungsweise des Resocyanins;

von

Wilhelm Schmid.

Gelegentlich der Fortsetzung der Untersuchungen über die Verbindungen der ein- und zweibasischen Fettsäuren mit Phenolen[2]) habe ich auch Acetessigäther und Chlorzink auf Resorcin in der Wärme einwirken lassen.

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. **14**, 1779 (1881).

[2]) Dies. Journ. [2] **23**, 546.

Erhitzt man einen Gewichtstheil Acetessigäther, einen Gewichtstheil Resorcin und zwei Gewichtstheile Chlorzink in einem Kolben auf dem Sandbade, so geräth das Gemisch bei 145°—150° in lebhaftes Schäumen. Nach 15—20minutenlangem Erhitzen auf 150° ist die Reaction bei Anwendung von 20 Grm. Resorcin vollendet, das Schäumen hört vollständig auf. Die Schmelze wird am besten in ziemlich viel heisses Wasser gegossen, dasselbe zum Sieden erhitzt und heiss filtrirt. Aus dem Filtrate erhält man beim Erkalten eine reichliche Krystallisation in Form gelber, in kaltem Wasser schwer löslicher Nadeln. Dieselben werden abfiltrirt, ausgewaschen und durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. So dargestellt erscheint die Substanz in langen, blassgelben Nadeln, welche von Alkalien farblos aufgelöst werden. Die alkalischen Lösungen fluoresciren bei geeigneter Verdünnung schön blau. Die lufttrockne Substanz enthält Krystallwasser, welches sie schon über Schwefelsäure vollständig verliert. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

1,8760 Grm. der lufttrocknen Substanz verloren im Exsiccator 0,1690 Grm. H_2O oder 9,01 %.

0,2903 Grm. der wasserfreien Substanz gaben 0,7304 Grm. CO_2 und 0,1296 Grm. H_2O oder 68,62 % C und 4,96 % H.

Der Schmelzpunkt der krystallwasserfreien Substanz lag bei 185° (uncorrigirt).

Die Zahlen der Analyse, die blaue Fluorescenz der alkalischen Lösung und die Uebereinstimmung des Schmelzpunktes lassen keinen Zweifel übrig, dass die von mir auf obige Weise dargestellte Verbindung identisch ist mit dem kürzlich von Wittenberg[1]) aus Resorcin, Chlorzink und Citronensäure erhaltenen Resocyanin. Das Resocyanin, $C_{21}H_{18}O_6$, enthält:

		Gefunden.
C	68,85 pCt.	68,62
H	4,91 „	4,96

Die Krystallwasserbestimmung zeigt, dass das luft-

[1]) Dies. Journ. [2] 24, 125.

trockne Resocyanin zwei Moleküle Wasser enthält. Nach der Formel $C_{21}H_{18}O_6 + 2H_2O$ wird ein Gewichtsverlust von 8,94 % berechnet; gefunden 9,01 %.

Ich habe ferner durch Zusatz von Brom zu dem in Eisessig gelösten Resocyanin das Hexabromid von Wittenberg erhalten. Mein Produkt krystallisirte ebenfalls in glänzenden, schwach rosa gefärbten Blättchen, und die Brombestimmung ergab folgende Zahlen:

0,2828 Grm. der Substanz lieferten 0,3800 Grm. AgBr oder 57,17 % Br. Die Formel $C_{21}H_{12}Br_6O_6$ verlangt 57,14 % Br.

Die Ausbeute an Resocyanin aus Resorcin und Acetessigäther ist viel bedeutender als wie aus Resorcin und Citronensäure; auch krystallisirt das Produkt schon nach einmaligem Umkrystallisiren ziemlich rein aus. Als Nebenprodukte bei dieser Reaction habe ich Alkohol, Essigäther, Essigsäure und Kohlensäure nachweisen können. Noch glatter übrigens, als wie mit Chlorzink, erfolgt die Bildung des Resocyanins aus Resorcin und Acetessigäther bei Anwendung von concentrirter Schwefelsäure, und können auf die letztere Weise aus Pyrogallol, Orcin, Naphtol u. s. w. offenbar dem Resocyanin entsprechende, schön krystallisirende Verbindungen erhalten werden, deren Untersuchung im hiesigen Laboratorium im Gange ist.

Bern, Nencki's Laboratorium, im December 1881.

Beiträge zur Chemie der Chromammoniakverbindungen;

von

S. M. Jörgensen.

II. Ueber die Bromopurpureochromsalze.

Schon in meiner ersten Arbeit über Chromammoniakverbindungen habe ich erwähnt[1]), dass Chloropurpureochrom-

[1]) Dies. Journ. [2] 20, 126.

chlorid mit Silberoxyd und Wasser Roseochromhydrat liefert, und dass letzteres, mit conc. Bromwasserstoffsäure versetzt, Roseochrombromid abscheidet, welches beim Kochen mit der überstehenden Flüssigkeit in Bromopurpureochrombromid übergeht. Zur Darstellung des Roseobromids verfährt man genau wie von Christensen[1]) angegeben, jedoch ist es hier nicht nöthig, das Salz in fester Form darzustellen; es genügt, das Hydrat mit verdünnter Bromwasserstoffsäure schwach zu übersättigen, von wenig abgeschiedenem Bromsilber abzufiltriren, das Filtrat bis zu einem geringen Volumen freiwillig verdunsten zu lassen, die conc. Flüssigkeit mit ihrem gleichen Volum conc. Bromwasserstoffsäure zu erhitzen und jetzt das Ganze heftig kochen zu lassen unter fleissigem Umrühren, weil das sich abscheidende Purpureosalz ein starkes Stossen veranlasst. Hierbei scheidet sich fast alles Chrom als violettrothes Krystallpulver von Bromobromid ab, welches mit verdünnter Bromwasserstoffsäure und schliesslich mit Weingeist säurefrei zu waschen ist. Das lufttrockne Salz ist sogleich fast vollständig rein; übrigens lässt es sich reinigen durch Auflösen auf dem Filter in kaltem Wasser unter Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure, welche die Auflösung erheblich befördert, und Einfliessenlassen der Filtrate in verdünnte Bromwasserstoffsäure, wobei das Salz sich wieder vollständig ausscheidet. Aus 5 Grm. Chloropurpureochlorid werden so ohne Schwierigkeit 6,8 Grm. Bromobromid erhalten (Rechn. 7,7). Andere Weisen zur Darstellung des Salzes sind: 2. Trocknen des reinen Roseobromids bei 100°; indem dieses Salz sein Krystallwasser verliert, geht es gleichzeitig in die berechnete Menge Bromopurpureobromid über; reibt man es dann mit Wasser an, bringt es auf das Filter, löst es unter Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure in kaltem Wasser auf und lässt das Filtrat in halbverdünnte Salpetersäure (Säure von 1,393 spec. Gew., mit dem gleichen Vol. Wasser verdünnt) einfliessen, so scheidet sich das Bromonitrat ab, und zwar so vollständig, dass die überstehende Flüssigkeit fast

[1]) Dies. Journ. [2] 23, 27 und 34.

absolut farblos erscheint. Das unten analysirte Bromochromat wurde aus so dargestelltem Bromonitrat erhalten. — 3. Die schöne und einfache Weise, in welcher Christensen[1]) meine Darstellungsweise des Chloropurpureochromchlorids abgeändert hat, habe ich versucht auch zur Darstellung des Bromobromids anzuwenden. Allerdings lässt sich die Verbindung so erhalten, jedoch nur mit erheblichem Aufwand von Bromwasserstoffsäure und Bromammonium; dagegen führte dieser Versuch mich zur Entdeckung von vier Bromiden, welche vier neuen Reihen Chromammoniakverbindungen angehören, über welche später berichtet werden soll, und diese vier Bromide liefern alle beim Erwärmen mit conc. Bromwasserstoffsäure auf dem Wasserbade reines Bromopurpureobromid.

Das Bromobromid der Chromreihe bildet ein violettrothes Krystallpulver, sehr nahe von der Farbe des Chloropurpureokobaltchlorids und aus, auch unter dem Mikroskop, sehr kleinen Oktaëdern bestehend. Es ist in Wasser viel schwieriger löslich, als das Chloropurpureochromchlorid, jedoch leichter als das Bromopurpureokobaltbromid. Die kalt gesättigte wässrige Lösung ist violettroth und zwar mehr violett als die des Chloropurpureochromchlorids, weniger als die des Chloropurpureokobaltchlorids. Sie wird beim Kochen oder beim Stehen an dem Lichte leichter zersetzt als das Chlorochlorid. Beim Erwärmen der schwach angesäuerten Lösung, jedoch nicht bis zum Kochen, und freiwilligem Erkalten geht das Salz sehr leicht in Roseobromid über, was hier sehr leicht an der Farbenänderung und den bekannten Reactionen (Magnesiumsulfat und dann Platinchlorid — Ferridcyankalium) erkannt wird. Die Umbildung geschieht so schnell, dass das Salz sich nicht umkrystallisiren lässt. Uebergiesst man es auf dem Filter mit warmem, mit Bromwasserstoffsäure angesäuertem Wasser, so ist das Filtrat rothgelb, scheidet beim Erkalten nichts ab und enthält kaum Spuren von Bromobromid, sondern nur Roseobromid. In Weingeist, Bromammonium- oder Bromkaliumlösung ist das Salz unlöslich, so auch in verdünnter Bromwasserstoffsäure,

[1]) Dies. Journ. [2] 23, 54.

und zwar scheidet schon $^1/_3$ Vol. von letzterem (1 : 2) das Salz so vollständig aus der gesättigten wässrigen Lösung ab, dass die oben stehende Flüssigkeit farblos erscheint. Während das Chlorochlorid beim Erwärmen mit Ammoniak nur spurenweise verändert wird und sich sogar unverändert aus Ammoniak umkrystallisiren lässt, liefert das Bromobromid bei einigem Kochen mit verdünntem Ammoniak, ähnlich wie das Chloropurpureokobaltchlorid, eine violette Flüssigkeit, welche, beim Uebersättigen mit conc. Bromwasserstoffsäure unter Erkalten, Roseobromid abscheidet. Beim Kochen mit Natron wird das Bromobromid vollständig zersetzt unter Ammoniakentwicklung und Abscheidung von grünem Chromoxydhydrat. Beim Stehen oder kurzem Erwärmen mit unterchlorigsaurem Natron entwickelt das Salz Stickstoff, während das Chrom als Chromsäure in Lösung geht. Das lufttrockne Salz verliert bei 100° nur Spuren hygroskopischen Wassers.

0,4719 Grm. (bei 100° getr.) lieferten beim vorsichtigen Glühen an der Luft 0,096 Grm. Cr_2O_3.

0,5130 Grm. (desgl.) ergaben nach Kochen mit Natron u. s. w. 0,7662 Grm. AgBr (= 63,66 Proc. Br), welche in 0,5862 Grm. AgCl (= 63,70 Proc. Br) verwandelt wurden.

	Rechnung.		Gefunden.
2 Cr	105	13,91	13,96
6 Br	480	63,58	63,68

Die frisch und kalt bereitete, gesättigte wässrige Lösung zeigt gegen verschiedene Reagentien Folgendes:

$^1/_2$ Vol. verdünnte Salzsäure (1 Vol. Säure von 1,19 spec. Gew. + 2 Vol. Wasser) fällt sogleich und vollständig einen violettrothen, krystallinischen Niederschlag vom Bromochlorid. Kleine mikroskopische Oktaëder, häufig an den Spitzen zusammengewachsen.

$^1/_4$ normale Jodkaliumlösung fällt sofort violettrothen, krystallinischen Niederschlag, dem schnell gefällten Chloropurpureokobaltchlorid sehr ähnlich; unter dem Mikroskop zeigt er die kurz prismatischen Formen des Chloropurpureochromchlorids.

1 Vol. verdünnte Salpetersäure (aus 1 Vol. Säure von 1,39 spec. Gew. und 3 Vol. Wasser) scheidet sofort und

fast ganz vollständig rothviolettes, krystallisches Bromonitrat von sehr schöner Farbe, etwas röther als das Bromochlorid aus. Unter dem Mikroskop dem Chloronitrat[1]) ganz ähnlich.

Conc. Fluorsiliciumwasserstoffsäure fällt nicht beim Schütteln oder Stehenlassen; Fluorsiliciumzink dagegen nach kurzem Stehen recht vollständig auf dieselbe Weise wie das Bromochlorid gefällt wird (S. 89).

Wasserstoffplatinchlorid fällt sogleich einen chamois gefärbten Niederschlag von kreuzförmig zusammengewachsenen, farrenkrautähnlichen Aggregaten.

Natriumplatinbromid giebt sofort einen dunkelorangerothen krystallinischen Niederschlag, dessen Formen unter dem Mikroskop denen des Chloropurpureochromplatinchlorids[2]) ganz ähnlich sehen.

Natriumquecksilberchlorid: rosenrothe mikroskopische Aggregate sehr dünner Nadeln.

Natriumquecksilberbromid: dicker lilarosenrother Niederschag halbcentimeterlanger, spitzer Nadeln.

Kaliumquecksilberjodid ($^1/_4$ normales $KJ.HgJ_2$): nach einigem Stehen chamois gefärbte centimeterlange Nadeln.

Kaliumchromat beim Schütteln bald ziegelbraunen, körnigen Niederschlag, der sich unter dem Mikroskop als aus kleinen rhombischen Tafeln bestehend zeigt, von welchen oftmals je zwei parallel den Diagonalen zusammengewachsen sind.

Einige andere Reactionen, welche sicherlich als charakteristisch für die Bromopurpureochromverbindungen im Allgemeinen bezeichnet werden müssen, welche aber nicht in einer so verdünnten Lösung, als der des Bromids, eintreten, sollen bei dem Chlorid erwähnt werden.

Gegen Silberoxyd und Wasser verhält das Bromobromid sich wie das Chlorochlorid; jedoch liefert es sofort Roseohydrat, und es gelang mir nicht eine Lösung zu erhalten, von welcher angenommen werden konnte, dass sie Bromopur-

[1]) Dies. Journ. [2] **20**, 134.
[2]) Das. S. 129.

pureochromhydrat enthalte. Selbst mit Silbercarbonat und Wasser wird nicht Bromopurpureocarbonat, sondern eine, geringe Mengen Silber haltende Lösung von Roseocarbonat erhalten. Nach Schütteln mit Chlorsilber und Wasser wird dagegen ein Filtrat erhalten, das nur Bromopurpureochlorid enthält. Denn es wird durch verdünnte Salpetersäure als Bromonitrat vollständig gefällt (die zweite Analyse letzteren Salzes, S. 90, ist mit so dargestelltem Salze ausgeführt), und das Filtrat hiervon ist bromfrei. Durch dieses Verhalten sowie durch die Zusammensetzung der unten beschriebenen, durch Doppelzersetzung gebildeten Salze und durch das Verhalten des Bromonitrats gegen Silbernitrat hat man volle Sicherheit für den Purpureocharakter dieser Verbindungen.

Bromopurpureochromplatinbromid,

$$Br_2.[Cr_2,10NH_3].2PtBr_6.$$

Wurde aus der kalt und frisch bereiteten Bromonitratlösung mittelst überschüssigen Natriumplatinbromids dargestellt. Wasserfrei. In Wasser sehr wenig löslich. Wiederholt mit halbverdünnter Bromwasserstoffsäure geschüttelt, zersetzt es sich leicht, indem alles Platin in Lösung geht, während Bromopurpureochrombromid zurückbleibt.

0,5105 Grm. (bei 100° getrocknet, wo das lufttrockne Salz nur Spuren Wasser verliert) lieferten beim vorsichtigen Glühen an der Luft 0,1570 Grm. Cr_2O_3 + Pt, welche nach Schmelzen mit Soda und Salpeter 0,1138 Grm. Pt zurückliessen.

	Rechnung.		Gefunden.
2 Pt	396	22,21	22,31
2 Cr	105	5,86	5,81

Bromopurpureochromchlorid, $Br_2.[Cr_2,10NH_3].Cl_4$.

Wird leicht, und zwar in berechneter Menge erhalten beim Auflösen des Bromids auf dem Filter in mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure angesäuertem, kaltem Wasser und beim Einfliessenlassen des Filtrats in kalte, sehr überschüssige, halbverdünnte Salzsäure. Violettrother Niederschlag, aus mikroskopischen Oktaëdern, mit halbverdünnter

Salzsäure und schliesslich säurefrei mit Weingeist zu waschen. Das lufttrockne Salz verliert bei 100° nur Spuren hygroskopischen Wassers. In Wasser leichter löslich als das Bromid zeigt es verschiedene Reactionen, welche beim Bromid nicht oder nicht auf solche Weise eintreten.

Conc. Fluorsiliciumwasserstoffsäure erzeugt erst nach einigem Stehen einen prachtvoll glänzenden, violettrothen, jedoch keineswegs vollständigen Niederschlag des Bromosiliciumfluorids. Gewöhnlich zeigen die Tafeln unter dem Mikroskop $\overline{P}\infty . \infty \breve{P}\infty . \infty \overline{P}\infty . oP$, wo $\overline{P}\infty : P\infty = 106°$, das Salz ist somit mit der analogen Chloroverbindung vollständig isomorph.[1]) Wird die Bromochloridlösung zu einer starken wässrigen Lösung von Fluorsiliciumzink gefügt, so entsteht fast augenblicklich eine fast vollständige Fällung desselben Salzes, jedoch in so ungemein dünnen Blättchen, dass die Krystalle selbst bei 500maliger Vergrösserung kaum sichtbar sind; sie scheinen indessen keine Rhomben zu bilden.

Unterschwefelsaures Natron liefert nach kurzem Stehen prächtig glänzende millimeterlange, rothe Nadeln, genau von derselben Gestalt wie die des Chlorodithionats.[2])

Dichromsaures Kali giebt nach längerem Stehen ziemlich spärliche, breite Aggregate orangerother Nadeln.

Wasserstoffplatinchlorid: sofort einen sicherlich vollständigen pomeranzenrothen Niederschlag, wesentlich von derselben Form wie das Chloropurpureochromplatinchlorid[3]), jedoch weniger regelmässig ausgebildet.

Kaliumquecksilberjodid: sofort einen reichlichen chamois gefärbten Niederschlag von Nadeln, nicht von $Cl_2 . [Cr_2 . 10NH_3) . (HgJ_3)_4$ zu unterscheiden[4]). Wird zuerst Jodkalium zugesetzt, so entsteht erst viel später ein spärlicher Niederschlag, welcher zwar hauptsächlich aus Bromopurpureochromjodid besteht, jedoch auch[5]) glänzende, unregel-

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] 20, 130.
[2]) Das. S. 138.
[3]) Dies. Journ. [2] 20, 129.
[4]) Das. S. 133.
[5]) Das. S. 134.

mässig ausgebildete, rhombische Tafeln von sehr nahe 84° enthält.

Pikrinsaures Natron: reichlich röthlichgelbe Fällung von besen- und garbenförmig vereinigten Nadeln.

Ausser durch diese ausserordentlichen Analogien mit der Chloroverbindung und durch seine Darstellungsweise charakterisirt das Bromopurpureochlorid sich als solches dadurch, das die kalt und frisch bereitete Lösung mit nicht hinreichendem Silbernitrat bromfreies Chlorsilber liefert, und nach Fällung mit Ueberschuss von Silbernitrat ein, gewöhnlich ein wenig opalisirendes Filtrat giebt, das beim Kochen nach Zusatz eines Tropfen verdünnter Salpetersäure einen Niederschlag von chlorfreiem Bromsilber liefert.

0,3089 Grm. (bei 100° getr. Bromochlorid) lieferten 0,0823 Grm. Cr_2O_3.

	Rechnung.		Gefunden.
2 Cr	105	18,20	18,28

Bromopurpureochromnitrat, $Br_2.[Cr_2, 10NH_3].4NO_3$.

Wird leicht auf dieselbe Weise wie das Chlorid, nur mit Anwendung von halbverdünnter Salpetersäure erhalten. Sehr schön violettrother Niederschlag aus mikroskopischen Oktaëdern bestehend. Das lufttrockne Salz verliert nur Spuren Wasser bei 100°. Es löst sich leichter in Wasser als das Bromid, etwas schwieriger als das Chlorid, giebt jedoch alle dieselben Reactionen wie letzteres. Aus der gesättigten kaltwässrigen Lösung fällt halbverdünnte Salzsäure Bromochlorid, halbverdünnte Bromwasserstoffsäure Bromobromid. Beide Fällungen sind fast ganz vollständig. Mit der kalt bereiteten Lösung erzeugt Silbernitrat sogleich nur eine Opalisirung, aber beim Stehen und besonders beim Kochen nach Zusatz eines Tropfens verdünnter Salpetersäure scheidet sich alles Brom als Bromsilber ab.

0,4405 Grm. (bei 100° getr.) lieferten 0,2425 Grm. AgBr.

0,4656 Grm. (desgl.; dargestellt beim Schütteln des Bromids mit Chlorsilber und Einfliessenlassen des Filtrats in halbverdünnte Salpetersäure) gaben 0,2561 Grm. AgBr (= 23,41 Proc. Br), welche in 0,1962 Grm. AgCl (= 23,47 Proc. Br) übergeführt wurden.

	Rechnung.		Gefunden.	
2 Br	160	23,43	23,44	23,44

Bromopurpureochromchromat, $Br_2.[Cr_2,10NH_3].2CrO_4$.

Wird am besten erhalten beim Fällen der kalt gesättigten Lösung des Nitrats mit normalem Kaliumchromat (vrgl. S. 85). Der ziegelbraune, körnige Niederschlag (vergl. S. 87) kommt beim Umrühren schnell hervor, er ist am besten beim künstlichen Licht darzustellen, sogleich abzufiltriren und mit kaltem Wasser zu waschen. Das lufttrockne Salz verliert nur Spuren bei 100°. Beim Erhitzen giebt es Feuererscheinung, bei hinreichender Vorsicht veranlasst diese jedoch keinen Verlust bei der Chrombestimmung. Das Salz ist mit dem von Christensen[1]) dargestellten Roseochrombromidchromat isomer, charakterisirt sich aber als Bromopurpureosalz dadurch, dass es bei wiederholtem Schütteln mit kalter halbverdünnter Salzsäure leicht in Bromopurpureochlorid übergeht, während alle Chromsäure in Lösung geht.

0,4428 Grm. (bei 100°) gaben 0,2480 Grm. AgBr.
0,3012 Grm. (desgl.) lieferten 0,1378 Grm. Cr_2O_3.

	Rechnung.		Gefunden.
2 Br	160	23,95	23,83
4 Cr	210	31,44	31,40

III. Ueber die Jodopurpureochromsalze.

Kocht man Roseochromjodid stark und anhaltend mit conc. Jodwasserstoffsäure, so verwandelt es sich in ein violettes, in der Säure unlösliches Krystallpulver, welches schon Christensen[2]) für Jodopurpureojodid ansah, und das in der That diese Verbindung darstellt. Leichter erhält man das Salz, obwohl gewöhnlich mit einem Gehalt von 0,25 bis 0,5 Proc. Chlor, beim Erwärmen der später zu erwähnenden

[1]) Dies. Journ. [2] **23**, 46.
[2]) Dies. Journ. [2] **23**, 38.

chlorhaltigen Rhodochromjodide mit conc. Jodwasserstoffsäure, und zwar schon beim Erhitzen auf dem Wasserbade. Die einfachste und sicherste Weise, die Verbindung darzustellen ist indessen, das reine Roseochromjodid auf 110° zu erhitzen. Indem es sein Krystallwasser verliert, geht es in die berechnete Menge Jodopurpureojodid über, welches wegen seiner grossen Schwerlöslichkeit zur Darstellung anderer Jodpurpureosalze zweckmässig in Jodochlorid übergeführt wird. Dies geschieht sehr leicht beim Anreiben des Salzes mit überschüssiger halbverdünnter Salzsäure, Filtriren, Auswaschen mit halbverdünnter Salzsäure, bis das Filtrat jodfrei ist, und dann mit Weingeist, bis es neutral reagirt. Das so erhaltene luftgetrocknete Jodochlorid ist allerdings nicht absolut rein, indem es noch Spuren von Jod statt des Chlors enthält, aber hinreichend rein zur Darstellung anderer Jodopurpureosalze. Es löst sich ziemlich leicht in kaltem Wasser mit blauvioletter bis carmoisinrother Farbe, geht aber in der Lösung schon nach kurzem Stehen in Roseosalz über. Löst man dagegen das Salz auf dem Filter in kaltem Wasser bei künstlichem Licht auf und lässt die Lösung unmittelbar in die, in grossem Ueberschuss anzuwendenden, Fällungsmittel einfliessen, so erhält man andere Jodopurpureosalze, allerdings nur, wenn diese in der Flüssigkeit, in welcher sie sich bilden, so schwer löslich sind, dass sie sogleich abgeschieden werden, sonst gehen sie in Roseosalze über. Bei Anwendung von verdünnter Jodwasserstoffsäure erhält man so das reine Jodojodid; mit einem Gemisch von 2 Vol. Salzsäure von 1,19 spec. Gew. und 1 Vol. Wasser das reine Jodochlorid; mit halbverdünnter Salpetersäure das reine Jodonitrat. Alle diese Fällungen sind fast absolut vollständig. Die Niederschläge sind zuerst mit dem Fällungsmittel, dann mit Weingeist zu waschen, am besten bei künstlichem Lichte. Die lufttrocknen Salze sind sämmtlich wasserfrei und verlieren neben Vitriolöl oder bei 100° nur Spuren hygroskopischen Wassers. Sie erscheinen sämmtlich unter dem Mikroskop als sehr kleine, gewöhnlich mit einander verwachsene Oktaëder.

Jodopurpureochromjodid, $J_2 . [Cr_2, 10NH_3] . J_4$, bildet ein blauviolettes Krystallpulver, jedoch nicht so blauviolett wie Bromopurpureokobaltchlorid. Es löst sich sehr schwierig in Wasser, nicht in Weingeist oder in verdünnter Jodwasserstoff- oder Jodkaliumlösung.

0,3743 Grm. (bei 100° getr.) gaben beim Glühen an der Luft 0,0557 Grm. Cr_2O_3.

0,4171 Grm. (desgl.) gaben nach Kochen mit Natron u. s. w. 0,5677 Grm. AgJ (= 73,56 Proc. J), welche in 0,3461 Grm. AgCl (= 73,42 Proc. Jod) verwandelt wurden.

	Rechnung.		Gefunden.
2 Cr	105	10,12	10,21
6 J	762	73,48	73,49

Jodopurpureochromchlorid, $J_2 . [Cr_2, 10NH_3] . Cl_4$. Dem Jodid ganz ähnlich, nur mehr rothviolett. In kaltem Wasser ziemlich leicht löslich. Ausser durch die oben erwähnten Fällungsmittel liefert die kalt und frisch bereitete Lösung mit:

Fluorsiliciumzink einen glänzend krystallinischen violettrothen Niederschlag von unregelmässigen, sehr kleinen Krystallen, welche unter dem Mikroskop nicht besonders, sondern doch etwas dem Chloropurpureochromsiliciumfluorid ähnlich sehen;

halbverdünnte Bromwasserstoffsäure eine fast vollständige Fällung von blauvioletten, sehr kleinen Octaëdern, zweifellos das Jodobromid;

Wasserstoffplatinchlorid eine sicherlich vollständige Fällung von gelbbraunem krystallinischen Jodopurpureochromplatinchlorid, das unter dem Mikroskop den übrigen Platindoppelsalzen dieser Reihen sehr ähnlich ist, jedoch mehr unregelmässig erscheint.

Die Analyse des Jodochlorids ergab Folgendes:

0,2107 Grm. (bei 100°) lieferten beim Glühen an der Luft 0,0480 Grm. Cr_2O_3.

0,4793 Grm. (desgl.) gaben 0,7447 Grm. Ag (J, Cl) und 0,6162 Grm. AgCl.

		Rechnung.	Gefunden.
2 Cr	105	15,65	15,64
2 J	254	37,85	37,55
4 Cl	142	21,16	21,20

Jodopurpureochromnitrat, $J_2.[Cr_2, 10NH_3].4NO_3$. Sehr schön violettrothes Krystallpulver, röther als das Chlorid und im Wasser viel schwieriger löslich.

0,3108 Grm. (neben Vitriolöl getr.) lieferten 0,1852 Grm. AgJ.

		Rechnung.	Gefunden.
2 J	254	32,69	32,30

Jodopurpureochromplatinchlorid,
$J_2.[Cr_2, 10NH_3].2PtCl_6$.

Nur aus der ganz reinen und ganz frisch bereiteten Jodochloridlösung. Hat letztere auch nur ganz kurze Zeit gestanden, so zeigt das Salz dieselben verästelten Formen wie das Chloropurpureochrom- und Chloropurpureokobaltplatinchlorid, wenn sie aus Roseosalz enthaltenden Lösungen gefällt wurden[1]), und die obenstehende Flüssigkeit ist dann auch merklich braun durch Platinjodiddoppelsalz. Das Salz muss sofort abfiltrirt und schnell mit kaltem Wasser gewaschen werden.

0,4031 Grm. (neben Vitriolöl getr.) lieferten beim vorsichtigen Glühen an der Luft 0,1651 Grm. Cr_2O_3 + Pt und beim Schmelzen dieses Rückstandes mit Soda und wenig Salpeter 0,1183 Grm. Pt.

		Rechnung.	Gefunden.
2 Pt	396	29,31	29,35
2 Cr	105	7,77	7,97

Aus Obigem erhellt, dass sich in der Chromreihe eine ausgeprägte Gruppe von Jodopurpureosalzen findet. Es verdient hervorgehoben zu werden, dass solche in der Kobaltreihe kaum existenzfähig sind. Auf allen Wegen, wo man dieselbe erwarten sollte, tritt Zersetzung ein. Roseokobaltjodid wird beim Kochen mit conc. Jodwasserstoffsäure allmählich zersetzt unter Freiwerden von Jod, was in Folge des Verhaltens der Purpureokobaltsalze gegen Reductionsmittel[2]) wohl auch zu erwarten war. Aber auch nicht beim Erwärmen des Roseokobaltjodids erhält man Jodopurpureokobaltjodid. Roseokobaltjodid, welches ich später zusammen mit

---

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] **20**, 118.
[2]) Das. S. 127.

anderen Roseokobaltsalzen beschreiben werde, wird zwar bei 100° schwarz, beginnt aber nach einigen Minuten Jod zu verlieren, und zwar noch bevor die zwei Mol. Wasser, welche es enthält, entwichen sind. Bei längerem Erwärmen auf 100° verliert es etwa 50 Proc. an Gewicht und hinterlässt einen Rückstand von Kobaltoxyjodür. Hiernach kann es kaum zweifelhaft sein, dass Jodopurpureokobaltjodid ebenso wenig wie Kobaltjodid, Co_2J_6, existirt. In der Chromreihe dagegen bilden sich Jodopurpureosalze leicht; sie sind von ganz ähnlicher Natur wie die Chloro- und Bromopurpureosalze, und haben nicht mehr als diese den Charakter von Perjodiden. In dieser Beziehung weichen sie vollständig von den Platinammoniakverbindungen ab.

Die Jodoplatindiammoniumsalze von Cleve[1]), wie $J_2.[Pt,4NH_3]J_2$, $J_2.[Pt,4NH_3].SO_4$, $J_2.[Pt,4NH_3).2NO_3$, haben nämlich, wie ich früher[2]) nachgewiesen habe, in ihrem ganzen Verhalten eben so viel Charakter von Perjodiden wie von Jodoplatindiammoniumsalzen. Die zwei intraradicalen Jodatome sind daher in diesen Verbindungen ohne allen Zweifel in verschiedener Weise gebunden, etwa:

$$\left.\begin{matrix}J-\\J-\end{matrix}\right\}[Cr_2.10NH_3]J_4 \quad \text{und} \quad \begin{matrix}J\\ \|\\J\end{matrix}\!\!>\!Pt\!<\!\begin{matrix}NH_3.NH_3.J\\NH_3.NH_3.J\end{matrix}$$

Laboratorium der polytechnischen Lehranstalt in Kopenhagen, November 1881.

---

[1]) Acta Soc. Upsal. [3] **6**, 5. — K. Vet. Akad. Handl. **7**, No. 7.
[2]) Dies. Journ. [2] **15**, 424.

Berichtigung.

In diesem Journal, Bd. 24, S. 419 ist von mir gesagt:

„Nirgends habe ich mit Worten deutlich ausgesprochen „gefunden, dass man das Anthrachinon[1]*) als Diketon „auffasst, und als Diphenylen-Diketon angesehen wissen „will.“*

Es war mir, als ich jene Zeilen schrieb, unbekannt geblieben, dass Fittig schon vor neun, resp. sieben Jahren diese Ansicht mit klaren Worten ausgesprochen hat. In den Berichten der Berliner chemischen Gesellschaft 1873 Bd. 6, S. 168 hat nämlich Fittig gesagt: „Das Anthrachinon verhält sich demnach nicht allein, wie Graebe meint, wie ein Doppelaceton, sondern es ist ein solches“, und zwei Jahre darauf in Liebig's Annalen, Bd. 180, S. 23: „Der Eine von uns (Fittig) hat zuerst in eingehender Weise dargethan, dass beim Anthrachinon die Annahme einer Verkettung der beiden Sauerstoffatome sich weder mit der Bildung noch mit dem chemischen Verhalten dieses Körpers in Einklang bringen lässt, dass vielmehr das Anthrachinon als ein ketonartiger Körper, der zweimal die Gruppe CO enthält, aufgefasst werden müsse.“

Nachdem ich dies jetzt in Erfahrung gebracht habe, beeile ich mich, mein Bedauern darüber auszusprechen, dass jene Stellen mir früher entgangen waren.

Leipzig, 24. December 1881. H. Kolbe.

---

[1]) In Folge eines Schreibfehlers ist dort, statt Anthrachinon, Anthracen gedruckt.

Weiterer Beitrag zur Chemie der Galle;

von

G. Hüfner.

Im Anschlusse an meine in diesem Journale[1]) schon mehrfach erwähnten Beobachtungen über das merkwürdige Verhalten der Tübinger Rindsgalle gegen Aether und Salzsäure seien hier in der Kürze einige weitere Thatsachen mitgetheilt, welche vielleicht neben anderen zur endlichen Aufklärung über die wahre Ursache jener auffallenden Erscheinung beitragen.

Da mir auf dem Wege statistischer Erkundigung die Beischaffung sicherer Daten über den Einfluss verschiedener Fütterungsweisen auf jenes Verhalten nicht möglich war, so versuchte ich's nun mit einer vergleichend-chemischen Untersuchung verschiedener Rindsgallen selbst; und zwar wurde zunächst die einfache Frage gestellt: Welches ist das Mengenverhältniss der beiden in der Rindsgalle enthaltenen Gallensäuren in solchen Fällen, wo die Galle nach Zusatz von Aether und Salzsäure ohne Weiteres krystallisirt, und wie ist es dort, wo dieser Versuch misslingt?

Zu diesem Zwecke wurde das Barytsalz der in der Galle enthaltenen Säuren dargestellt, und zwar im Wesentlichen nach einem Verfahren, das früher schon von Strecker[2]) während seiner berühmten Arbeit über die Säuren der Rindsgalle befolgt worden war; — nur mit dem Unterschiede, dass Strecker von der sogenannten krystallisirten Galle ausging, wir dagegen von der frischen Galle selbst. Es wurde also frische Galle „mit basisch essigsaurem Blei gefällt; der ausgewaschene Niederschlag in Alkohol gelöst, mit Schwefelwasserstoff zersetzt und nach Entfernung des Schwefelwasserstoffs mit einem geringen Ueberschuss von Barytwasser versetzt. In die Lösung wurde Kohlensäure eingeleitet, und die

[1]) Dies. Journ. [2] **10**, 267; ferner das. [2] **19**, 302 u. **22**, 192.
[2]) Ann. Chem. Pharm. **69**, 40.

erstere hierauf zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde mit Alkohol behandelt und dieser durch Abdampfen entfernt. Das so dargestellte Barytsalz, ein Gemenge von cholsaurem (glykocholsaurem) und choleïnsaurem (taurocholsaurem) Baryt, wurde bei 120° getrocknet der Analyse unterworfen."

Unsere Analyse bestand aber einfach in Folgendem: Von dem fein geriebenen, gut durcheinander gemischten und sorgfältig getrockneten Gemenge wurden durchschnittlich etwa 2 Grm. abgewogen, mit Soda und Salpeter verbrannt, der schwach salpetersauren, heissen Lösung des Rückstandes noch ein Ueberschuss von Chlorbarium zugefügt, hierauf der schwefelsaure Baryt abfiltrirt und in gewöhnlicher Weise bestimmt. Da nun bei der Verbrennung mit Salpeter aus 1 Mol. der einbasischen Taurocholsäure 1 Mol. zweibasischer Schwefelsäure, also auch aus 1 Mol. taurocholsauren Baryts ($m = 1163$) 2 Mol. schwefelsauren Baryts ($2\,m' = 466$) entstehen, so beweisen je 2 Mol. schwefelsauren Baryts das ursprüngliche Vorhandensein von 1 Mol. taurocholsauren Baryts, woraus sich zunächst, wenn

s das Gewicht des gefundenen schwefelsauren Baryts,
t dasjenige des ursprünglich vorhandenen taurocholsauren Baryts bezeichnet,

die Gleichung ergiebt:

$$t = \frac{1163}{466} \cdot s = 2{,}465\, s,$$

und, wenn ferner

g das Gewicht des glykocholsauren Baryts,
p dasjenige des abgewogenen Gemenges anzeigt,

$$g = p - t.$$

Nach diesem Verfahren hat Herr stud. med. Quentin auf meine Veranlassung mit grosser Geduld 10 Rindsgallen untersucht. Von diesen 10 Gallen hatten 6 sogleich eine reichliche, 1 nur langsam eine schwache, 3 gar keine krystallinische Ausscheidung von Glykocholsäure ergeben.

Folgende Tabelle enthält die Resultate des Herrn Quentin in übersichtlicher Zusammenstellung. Die Nummern bezeichnen die zeitliche Reihenfolge der Versuche; die

angegebenen Procente beziehen sich auf das für die Analyse abgewogene Gesammtgewicht an gallensaurem Salz, dasselbe = 100 gesetzt.

Gallen.

Ohne krystallinische Ausscheidung der Glykocholsäure.			Mit krystallinischer Ausscheidung der Glykocholsäure.			Bemerkungen.
No.	Taurocholsaurer Baryt.	Glykocholsaurer Baryt.	No.	Taurocholsaurer Baryt.	Glykocholsaurer Baryt.	
1.	52,3 %	47,7 %	2.	16,1 %	83,9 %	rasch krystallisir.
6.	45,3 „	54,7 „	3.	18,0 „	82,0 „	—
7.	42,7 „	57,3 „	4.	16,3 „	83,6 „	—
			5.	28,8 „	71,2 „	langsam und schwach kryst.
			8.	12,0 „	88,0 „	rasch krystallisir.
			9.	12,6 „	87,4 „	—
			10.	19,8 „	80,2 „	—

Jene Zahlen beweisen, dass der Gehalt an den beiden Säuren in den zwei Arten von Gallen ein völlig verschiedener ist; dass die Menge der vorhandenen Glykocholsäure in den Gallen, welche die bewusste Erscheinung zeigen, jene der gleichzeitig anwesenden Taurocholsäure um etwa das Fünffache übertrifft; und dieser Befund kann an Werth und Bedeutung nicht verlieren, auch wenn man einräumen muss, dass der für die Gewinnung der Gesammtmenge der Säuren benutzten Methode eine grosse Genauigkeit gerade nicht zukommt.

Man konnte nun aber fragen: Hat man es überhaupt in jenen 7 Fällen, wo der Versuch gelang, mit einer absoluten Vermehrung der Glykocholsäure, bei gleichbleibendem Gehalte der Galle an Taurocholsäure, zu thun; oder tritt vielleicht umgekehrt, bei gleichbleibendem Gehalte an Glykocholsäure, die Menge der Taurocholsäure zurück? Da sind freilich die in den einzelnen Gallen gefundenen Mengen an Gesammtgallensäure der ersten der beiden Annahmen nicht günstig; sie sprechen aber auch ebenso wenig für die zweite. Das ergiebt sich aus folgender Tabelle, in welcher die Ge-

sammtausbeute an gallensaurem Baryt für je 100 Ccm. der untersuchten Gallen in Grammen eingetragen ist.

100 Ccm. Galle gaben gallensauren Baryt:

No.	Nicht krystallisirende.	No.	Krystallisirende.
1.	3,139 Grm.	2.	2,405 Grm.
6.	5,159 „	3.	4,064 „
7.	3,075 „	4.	6,591 „
		5.	3,809 „
		8.	5,904 „
		9.	6,101 „
		10.	4,336 „

Wie man sieht, sind auch unter den krystallisirenden Proben solche mit niedriger, und befindet sich unter den nicht krystallisirenden auch eine Probe mit grösserer Gesammtausbeute. Allein zuverlässiger als gerade diese Daten (eben um der Gewinnungsweise des Barytsalzes willen), und von grösserer Bedeutung für die Frage nach der Ursache des Ausbleibens der krystallinischen Ausscheidung sind Versuche über den etwaigen Einfluss der Verdünnung natürlicher Galle oder wässriger Lösungen gallensaurer Salze. Wir haben mehrmals Galle, welche die krystallinische Ausscheidung der Glykocholsäure ohne Weiteres zeigte, 3fach, 4fach, ja in einem Versuche sogar mehr als 6fach mit Wasser verdünnt, und trotzdem nach Zusatz von Aether und Salzsäure noch eine prächtige Krystallisation der Glykocholsäure, wenn auch etwas langsamer, eintreten sehen; umgekehrt haben wir in einigen Fällen Galle, die nicht in der gewünschten Weise reagirte, auf die Hälfte, auf ein Drittel, selbst Viertel des ursprünglichen Volumens eingedampft und dann durch Zusatz von Aether und Salzsäure doch keine Krystallisation erzielen können.[1]) Von einer positiven Vermehrung der Glykocholate kann also die herrliche Eigenschaft unserer

[1]) Nur in einem Falle haben wir neulich ganz so wie Herr Krukenberg (Vergleichend-physiologische Studien, II. Reihe, I. Abth. S. 177) vom Eindampfen einen Erfolg gesehen.

Tübinger Rindsgalle wohl nicht, wenigstens nicht allein herrühren.

Da in den wenigen nicht krystallisiren wollenden Gallenproben der Gehalt an Taurocholsäure demjenigen an Glykocholsäure von Herrn Quentin nahezu gleich gefunden wurde, so durfte man fragen, ob nicht vielleicht gerade durch die Vermehrung der löslichen Taurocholsäure für die krystallinische Ausscheidung der Glykocholsäure ein Hinderniss gesetzt sei; allein nach Versuchen, die mein Assistent, Herr Dr. Elsaesser, mit reinen Lösungen taurocholsaurer und glykocholsaurer Salze angestellt, hat sich auch diese Vermuthung als unzutreffend erwiesen. Herr Dr. Elsaesser hat getrennte etwa 8procentige Lösungen von glykocholsaurem und von taurocholsaurem Natron in verschiedenen Verhältnissen mit einander gemischt, mit Aether und Salzsäure versetzt und auf Geschwindigkeit und Reichlichkeit der eintretenden Krystallisation geprüft. Folgende kleine Tabelle giebt eine Uebersicht über diese Versuche. Darin bedeutet *t* taurocholsaures, *g* glykocholsaures Salz.

No.	Angewandte Volume von		Bemerkungen.
	t	*g*	
1.	1	6	Rasche und dichte Krystallisation.
2.	1	3	
3.	1	2	
4.	1	1	
5.	3	2	
6.	2	1	
7.	4	1	
8.	6	1	Langsamere, aber nahezu ebenso dichte Krystallisation.
9.	7	1	

Es trat ferner nach Verlauf von einiger Zeit (15—30 Minuten) noch Krystallisation der Glykocholsäure in einer Lösung ein, welche 1 Vol. *t*, 1 Vol. *g* und 2 Vol. Wasser, ja sogar noch in einer solchen, die ausser 3 Vol. *t* und 2 Vol. *g* noch 15 Vol. Wasser, also nur 0,8 % glykocholsaures Natron enthielt. Nur im letzten Versuche war die Krystallisation

eine lose, in allen anderen dagegen so dicht, dass man die Gefässe umkehren konnte, ohne dass etwas ausfloss.

Nach alledem dürfte so viel feststehen, dass weder die Anwesenheit einer verhältnissmässig grösseren Menge taurocholsauren Salzes noch eine geringere Concentration der anderen Salzlösung das Misslingen der in Rede stehenden Reaction bei frischer Galle verschulden kann; im Gegentheil wird es mehr und mehr wahrscheinlich, dass dasselbe in der Anwesenheit anderer oder wenigstens eines anderen Stoffes begründet sei. Das auffallende Zurücktreten der Taurocholsäure in der leicht krystallisirenden Galle giebt in dieser Beziehung vielleicht einen Fingerzeig. Könnte nicht z. B. das Ausbleiben der Reaction mit dem Auftreten von Substanzen zusammenhängen, die nach einer reichlicheren Fütterung schwefelhaltiger Nahrung in die Galle gelangen? und hätten vielleicht jene Thiere, deren Galle die schöne Krystallisation alsbald reichlich zeigt, eine eiweissärmere Nahrung erhalten?

Es würde mich freuen, wenn sich noch mehr Forscher für diese Frage interessiren und um ihre Lösung mit bemühen wollten.

Tübingen, im December 1881.

Ein Lufthermometer;

construirt von

O. Pettersson;

ausgeführt[1]) von **F. Müller.**

Eigenthümlich ist es, dass, obschon die Bestimmung der Temperaturgrade der Thermometerscala im Princip auf der

[1]) Die Ausführung eines Instrumentes nach dem folgenden Princip wurde einst zwischen dem Verfasser und dem jetzt verstorbenen Dr. Geissler in Bonn als gemeinsame Arbeit verabredet. Nach dem Tode des Herrn Geissler übernahm sein Nachfolger, Herr Franz Müller, die Ausführung desselben. Leider kam der Apparat beschädigt hierher und die Wiederherstellung desselben dauerte lange. Erst

Ausdehnung der Luft beruhen soll, dieses Princip seit Regnault's Zeit niemals praktisch zu absoluten Messungen oder Präcisionsbestimmungen der Temperatur angewendet wird. Die meisten neueren Veränderungen oder Verbesserungen der Lufthermometer bezwecken keinesweges, absolut sichere Temperaturangaben zu erhalten, sondern nur ein Instrument herzustellen, welches einigermaassen zuverlässige Resultate giebt bei Temperaturen, wo das Quecksilber- oder Weingeistthermometer ihren Dienst versagen. Zur Controlle der feinen physikalischen Instrumente, welche bei calorimetrischen Bestimmungen dienen, wird das Lufthermometer jetzt nie benutzt. Die Fabrikation der Quecksilberthermometer scheint eine solche Stufe der Genauigkeit erreicht zu haben, dass sie der Stütze und der Correction des normalen Messinstrumentes entbehren kann. Und doch glauben wir, dass ein jeder Physiker oder Chemiker, welcher Temperaturablesungen auf $^1/_{50}$ oder $^1/_{100}$ Grad auszuführen hat, ernsthaft wünschen muss, dass er im Stande wäre, die absolute Genauigkeit seiner Thermometer zu controlliren, ebenso wie diejenige seiner Wage und Gewichte. Es ist dies keineswegs unmöglich.

Ein Lufthermometer kann nach einem von den 3 folgenden Principien construirt werden:

I. Die Ausdehnung eines Luftvolumens kann bei constantem Druck gemessen werden (Lufthermometer von Regnault).

II. Oder man misst die mit erhöhter Temperatur vermehrte Spannung desselben bei constantem Volumen (Lufthermometer von Rudberg, Magnus, Joly, Crafts u. A.).

III. Oder man kann die Spannkraft eines Luftvolumens messen, welches nicht constant sondern veränderlich ist (Lufthermometer von Berthelot).

Die Mehrzahl der Instrumente sind nach dem zweiten Princip eingerichtet, welches eine relative Einfachheit der Construction erlaubt, aber nur eine beschränkte Genauigkeit erreichen lässt. Da die Spannkraftserhöhung des Luftvolu-

im October vorigen Jahres konnte derselbe der k. Akademie der Wissenschaften zu Stockholm vorgezeigt werden.

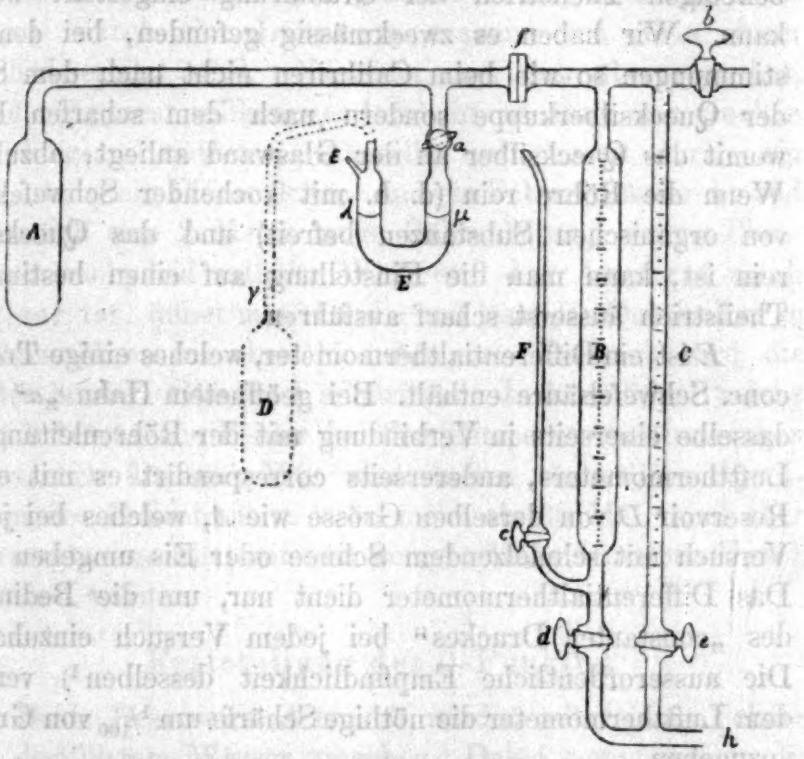
mens durch eine Quecksilbersäule gemessen wird, so entspricht einer Erwärmung von 273° eine Quecksilberhöhe von 760 Millimeter. Die Höhendifferenz, welche einem Grad entspricht, $\frac{760}{273} = 2{,}78$ Millimeter. Schwerlich würde man mit einem Instrument von dieser Construction $^1/_{20}$ oder $^1/_{50}$ von Graden mit absoluter Sicherheit ablesen können.

Das dritte Princip wird nur von dem kleinen sinnreichen Lufthermometer von Berthelot repräsentirt. Es ist jedoch nicht gelungen, eine rationelle Graduirung oder Ablesung der Temperatur nach diesem Princip durchzuführen. Das Instrument wird empirisch graduirt.

Nur das erste Princip erlaubt eine rationelle Temperaturbestimmung mit jeder gewünschten Genauigkeit. Es wird ja die freie Ausdehnung der Luft bei constantem Druck gemessen, und Nichts steht im Wege, das Volumen der Luft so gross und die Messröhre so eng zu nehmen, dass der Ausschlag auch für Differenzen von $^1/_{100}$ Grad nicht nur deutlich sondern sogar beliebig gross wird.

Allerdings ist das Problem der Construction mit gewissen Schwierigkeiten verknüpft. Das Instrument muss nicht nur scharfe und genaue Ablesungen erlauben, sondern muss auch eine der feinen Scalentheilung entsprechende Empfindlichkeit besitzen, um wirklich $^1/_{100}$ von Graden bestimmen zu können. Fehlerquellen müssen eliminirt werden, es muss gesorgt werden, dass nicht nur eine Ablesung von ausserordentlicher Schärfe zwischen engen Temperaturgrenzen möglich wird, sondern dass das Instrument auch eine ziemlich beträchtliche Temperaturscala umfasst. Ferner muss das Thermometer den Schwankungen des äusseren Luftdruckes und den lästigen Correctionen für den Barometerdruck, Hygrometer u. s. w. entzogen werden, und schliesslich muss die Berechnung der Resultate vereinfacht werden. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass die äusserst unbequeme und verwickelte Formel für die Berechnung der Temperatur ebenso abschreckend von dem Gebrauch des Lufthermometers gewirkt hat, wie die Zerbrechlichkeit des Instrumentes und die Schwierigkeiten seiner Construction.

A ist ein Glasreservoir von 122,7936 Ccm. Inhalt bei 0°. *B* und *C* sind graduirte Messröhren, worin die Ausdehnung des Luftvolumens *A* gemessen wird. *B* und *C* sind aufs sorgfältigste calibrirt durch Auswägen mit Quecksilber bei + 15°. Auch die Messung der aus *A* in *B* und *C* eingedrungenen Luft geschieht bei + 15°. Diese Temperatur



Schematische Darstellung des Lufttthermometers.

wird dadurch erhalten, dass *B* und *C* in eine weite Glasröhre, oben und unten mit Kautschukstopfen verschlossen, eingesetzt sind[1]), worin durch eine Trichterröhre, welche bis an den Boden reicht, ein Strom von Wasser von 15° eingeleitet wird. Die Röhre *B* fasst etwa 60 Ccm. *C* enthält nur 12 Ccm. und ist so eng, dass die Theilstriche, welche die ganzen Cubikcentimeter angeben, etwa 5 Cm. von einander

[1]) Der untere Gummistopfen, welcher aufgeschlitzt ist, wird durch eine von oben in die Mantelröhre eingegossene Schicht von Wachs wasserdicht gemacht (siehe die Haupttafel).

entfernt sind. Jedes Cubikcentimeter im engen Rohr *C* ist in $^1/_{20}$ eingetheilt. *C* und *D* können ganz oder theilweise von Quecksilber gefüllt oder entleert werden, welches von einem beweglichen Reservoir (siehe die Haupttafel), mittelst einem Kautschukschlauch bei *h* mit dem Apparat verbunden, einströmt und durch Reguliren der Hähne *d* und *e* auf jeden beliebigen Theilstrich der Graduirung eingestellt werden kann. Wir haben es zweckmässig gefunden, bei den Bestimmungen so wie beim Calibriren nicht nach dem Stand der Quecksilberkuppe sondern nach dem scharfen Rand, womit das Quecksilber an der Glaswand anliegt, abzulesen. Wenn die Röhre rein (d. h. mit kochender Schwefelsäure von organischen Substanzen befreit) und das Quecksilber rein ist, kann man die Einstellung auf einen bestimmten Theilstrich äusserst scharf ausführen.

E ist ein Differentialthermometer, welches einige Tropfen conc. Schwefelsäure enthält. Bei geöffnetem Hahn „*a*“ steht dasselbe einerseits in Verbindung mit der Röhrenleitung des Luftthermometers, andererseits correspondirt es mit einem Reservoir *D* von derselben Grösse wie *A*, welches bei jedem Versuch mit schmelzendem Schnee oder Eis umgeben wird. Das Differentialthermometer dient nur, um die Bedingung des „constanten Druckes“ bei jedem Versuch einzuhalten. Die ausserordentliche Empfindlichkeit desselben[1]) verleiht dem Luftthermometer die nöthige Schärfe um $^1/_{100}$ von Graden anzugeben.

Die Röhrenleitungen des Luftthermometers sind zwar sehr eng aber nicht capillar. Das Volumen des Röhrensystems von *A* bis „μ“ und bis an den 0-Strich in *B* und *C* ist durch Auswägen mit Quecksilber gefunden worden (5,4265 Grm. Hg) und ist fast genau gleich dem Volumen der Röhrenleitung von λ bis γ (= 5,2202 Grm. Hg).

Diese Aequivalenz der Volume der beiden Röhrenleitungen ist ein wichtiger Vorzug unseres Thermometers, weil

[1]) Es giebt vielleicht kein Instrument schärfer die kleinen Schwankungen des Luftdruckes an, als ein so eingerichtetes Differentialthermometer. In dieser Form wurde es von Mendelejeff bei seinen berühmten Arbeiten über die Ausdehnung der Luft eingeführt.

dadurch eine sehr lästige Fehlerquelle (des „schädlichen Raumes") wegfällt.

Das Füllen des Apparates mit trockner Luft.

Das Quecksilberniveau in *B* und *C* wird auf den untersten Strich der Theilung gestellt, die Hähne *a*, *c*, *d*, *e* werden geschlossen und nur *b* offen gehalten, während die Luft im Apparat durch eine Luftpumpe evacuirt und *A* in einem Sandbad erhitzt wird. Nachdem man sich überzeugt hat, dass der Apparat vollkommen luftdicht ist, lässt man trockne Luft langsam eintreten. Dieselbe geht zuerst durch ein Kali-, dann ein Chlorcalcium- und ein Schwefelsäurerohr und schliesslich eine 2 Meter lange Röhrenleitung, welche Phosphorsäureanhydrid enthält. Während der Apparat noch luftleer ist, öffnet man *d* und *e* und lässt das Quecksilber in die Messröhren bis oben hinaufsteigen. Dadurch wird die an der inneren Glaswand adhärirende Luft entfernt, welche sonst beträchtliche Fehler bei den Temperaturbestimmungen verursachen könnte. Wir wiederholten sämmtliche Operationen des Evacuirens u. s. w. mehr als 30 Mal, sind aber überzeugt, dass man mit weit weniger Mühe denselben Zweck erreichen würde.

Feststellung des 0-Punktes.

Beide Reservoirs *A* und *D* werden mit reinem Schnee und destillirtem Wasser umgeben. Dabei communiciren die Luftvolume in *A* und *D* noch mit der äusseren Luft, ersteres durch den Hahn *b* und die mit Phosphorsäure gefüllten Trockenröhren (die Schwefelsäure- und die Kaliröhre werden natürlich ausgeschaltet), letzteres durch die feine Oeffnung der ausgezogenen Röhrenspitze bei „ε". Danach werden *B* und *C* mit Wasser von + 15° umgeben und das Quecksilberniveau in beiden Röhren auf irgend einen beliebigen Strich eingestellt. Man kann diesen 0-Punkt nach Belieben wählen, je nachdem man das Thermometer für die Bestimmung hoher oder niedriger Temperaturen einrichten will. Wir wählten als 0-Punkt den Strich 15 Ccm. am weiteren Rohr *B* und 1 Ccm. am engeren *C*. Die vorher entworfene Calibrirungs-

tabelle zeigte, dass das Luftvolumen, welches bei 15° in den Messröhren B und C (vom 0-Punkt der Theilung gerechnet bis zu den erwähnten Strichen) vorhanden war, 16,171 Ccm. betrug. Wir wollen dieses Volumen[1]) künftighin $v_{,,}$ nennen.

$$v_{,,} = 16{,}71 \text{ Ccm.}$$

Danach wird der Hahn a geöffnet und die Ruhelage der Schwefelsäure in E mit feinen Strichen bezeichnet. Alsdann wird der Hahn b zugedreht und die Spitze ε mit einer Stichflamme zugeschmolzen. Der äussere Luftdruck braucht nicht notirt zu werden. b wird fernerhin nur bei Reparaturen des Instrumentes geöffnet, oder wenn man den 0-Punkt desselben zu verändern wünscht. Auch der Hahn a bleibt gewöhnlich geschlossen und wird nur am Ende jedes Versuches geöffnet.

Ausführung des Versuches.

Nachdem das Reservoir A der zu bestimmenden Temperatur ausgesetzt und D mit schmelzendem Eis umgeben worden ist, wird der Hahn d geöffnet, und das Quecksilberniveau in B sinken gelassen, bis dasselbe etwas niedriger als in der Steigröhre F steht. Es ist dann ein kleiner Drucküberschuss in A und in B vorhanden, welcher noch ausgeglichen werden muss. Die Quecksilberhöhe in B wird auf den nächsten Theilstrich mit Hülfe einer Loupe scharf eingestellt und c und d geschlossen, man öffnet den Hahn a und lässt aus C Quecksilber so lange ausfliessen, bis das Gleichgewicht der Flüssigkeit im Differentialthermometer vollkommen hergestellt ist. Man kann dann sicher sein, dass die Ausdehnung der Luft unter ganz demselben Druck, wie bei der Bestimmung des 0-Punktes stattgefunden hat. Die Zunahme des Volumens in B und C, nach der Calibrirungstabelle corrigirt,

---

[1]) Die Bestimmung des 0-Punktes muss, ganz wie bei einem Quecksilberthermometer, oftmals wiederholt werden, weil das Glas der Reservoire A und D sich mit der Zeit etwas zusammenzieht. Jedesmal, wo wir den Kochpunkt des Wassers bestimmten, wurde auch sogleich danach die 0-Punktbestimmung wiederholt. Nach der ersten Kochpunktbestimmung wurde $v_{,,} = 16{,}110$ Ccm. gefunden. Nach der zweiten und dritten hatte sich der 0-Punkt nicht geändert.

wollen wir mit $v_{,,,}$ bezeichnen. Die Temperatur des Wassers, welches B und C umspült, wird genau notirt, wir wollen sie $t_{,,}$ nennen. Diese Temperatur wird immer so gewählt, dass sie in der Nähe von $+ 15^0$ liegt. Wir fanden es sogar zweckmässig, das Wasser in dem Mantelrohr genau bei $+ 15^0$ zu halten. Es gelang dies leicht, indem wir bei einer Zimmertemperatur unter $+ 15^0$ arbeiteten und durch das Trichterrohr (in der Zeichnung ausgelassen) wärmeres Wasser dann und wann in das Mantelrohr eintreten liessen. Ein Rührer, welcher in demselben auf und ab bewegt werden kann, dient zur Erhaltung einer gleichmässigen Temperatur im ganzen Rohr. Sogar als wir die Genauigkeit eines Geissler'schen Quecksilberthermometers prüften, welches für Temperaturen von $- 7^0$ bis $- 21^0$ eingerichtet war, und zu diesem Zweck bei einer Zimmertemperatur unter 0^0 arbeiteten, konnten wir (allerdings mit etwas Mühe) die Temperatur des Wassers in der Mantelröhre auf $+ 15^0$ halten, ohne grössere Schwankungen als um $0{,}10^0$. Die Erhaltung einer Temperatur von $+ 15^0$ ist nicht nur deshalb vortheilhaft, weil dann die Luftvolume in B und C unter genau denselben Umständen, wie bei der 0-Punktbestimmung gemessen werden, sondern vereinfacht auch im ausserordentlichen Grade die

Berechnung des Resultates.

Die allgemeine Formel für die Berechnung der Versuche mit einem gewöhnlichen (offenen) Lufthermometer von Regnault nach dem Princip der Ausdehnung bei constantem Druck ist:

$$H\left[V_0 + v_{,}\frac{1+\beta(t_{,}-15^0)}{1+\alpha t_{,}} + v_{,,}\frac{1}{1+\alpha 15^0}\right]$$

$$= H_{,}\left[V_0\frac{1+\beta x}{1+\alpha x} + v_{,}\frac{1+\beta(t_{,}'-15^0)}{1+\alpha t_{,}'} + [v_{,,}+v_{,,,}]\frac{1+\beta(t_{,,,}-15^0)}{1+\alpha t_{,,,}}\right].$$

H = die corrigirte Barometerhöhe bei der Feststellung des 0-Punktes des Instrumentes;

$H_{,}$ = die corr. Barometerhöhe bei dem Versuch;

V_0 = das Volumen der Luft in dem Gefäss A bei 0^0;

$v_{,}$ = das Volumen der Luft in der Röhrenleitung (= „der schädliche Raum" des Apparates);

$t_,$ = die Temperatur dieses Luftvolumens (die Zimmertemperatur [?] während der Feststellung des 0-Punktes);
$t_,'$ = die entsprechende Temperatur während des Versuchs;
$v_{,,}$ = das Volumen der Luft in den Messröhren bei der 0-Punktbestimmung. Die Temperatur dabei war bei unserer Arbeit immer + 15°;
$v_{,,,}$ = der Zuwachs des Volums der Luft in den Messröhren B und C durch die Ausdehnung der Luft in A von 0° bis x°;
$t_{,,,}$ = die Temperatur der Luft in B und C bei dem Versuche;
x = die gesuchte Temperatur;
α = der Ausdehnungscoëfficient der Luft;
β = der Ausdehnungscoëfficient des Glases.[1])

Die Weitläufigkeit dieser Formel fällt bei unserem Instrument beinahe ganz weg.

1) Der Apparat ist geschlossen und folglich dem Einfluss des äusseren Luftdruckes entzogen. Deshalb fallen die Quantitäten H und $H_,$ sowie die Klammern weg.

2) Die Quantitäten, welche $v_,$ enthalten, brauchen gar nicht bei der Berechnung berücksichtigt zu werden, weil der Einfluss der Temperaturschwankungen in der Röhrenleitung (der „schädliche Raum") sich hier eliminirt. Wenn z. B. die Zimmertemperatur $t_,'$ (bei dem Versuch) grösser ist als $t_,$ (bei der 0-Punktbestimmung), so wird allerdings der Druck in der Röhrenleitung um ein Weniges gesteigert, aber um genau eben so viel muss auch der Druck in D wachsen, weil das Volumen $\lambda\gamma$, welches ebenfalls derselben Veränderung der Zimmertemperatur ausgesetzt ist, auch an Druck zunimmt und dem Drucküberschuss jenseits μ entgegenwirkt. Darum sind die Volume der Röhrenleitungen zu beiden Seiten des Differentialthermometers gleich gross genommen.

Nach diesen Reductionen wird die Formel:

$$\text{(I)}\quad V_0 + v_{,,}\frac{1}{1+\alpha\,.\,15^0} = V_0\frac{1+\beta x}{1+\alpha x} + [v_{,,} + v_{,,,}]\frac{1+\beta\,(t_{,,,}-15^0)}{1+\alpha t_{,,,}},$$

und wenn man, was nach unserer Erfahrung ohne Schwierigkeit gelingt, mit Hilfe des Trichterrohres und des Rührers

[1]) Bei unserem Apparat wurde gefunden zwischen 0° und 99,5°
$\beta = 0{,}00002952$,
der Ausdehnungscoëfficient des Quecksilbers zu 0,0001853 angenommen.

die Temperatur der Messröhren B und C auch während des Versuchs auf 15° hält, so dass

$$t_{,,,} = +15°,$$

so wird die Berechnung äusserst einfach

$$V_0 = V_0 \frac{1+\beta x}{1+\alpha x} + v_{,,,} \frac{1}{1+\alpha . 15°}.$$

Wir setzen:

$$\frac{1}{1+\alpha . 15°} = z; \log z = 0{,}9767270 - 1.$$

Die Formel wird danach:

$$V_0(1+\alpha x) = V_0(1+\beta x) + v_{,,,}(1+\alpha x)z.$$

$$x[V_0(\alpha-\beta) - v_{,,,}\alpha z] = v_{,,,}z.$$

$$x = \frac{v_{,,,}}{V_0\frac{(\alpha-\beta)}{z} - v_{,,,}\alpha} \quad \ldots\ldots\ldots \text{(II)}$$

Wenn die constante Quantität

$$\frac{V_0(\alpha-\beta)}{z} = k \text{ gesetzt wird, } \log k = 0{,}6736694 - 1,$$

so wird schliesslich:

$$x = \frac{1}{\frac{k}{v_{,,,}} - \alpha} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \text{(III)}$$

Das ist die einfache Formel, welche bei unseren Versuchen benutzt wird. Es ist dabei vorausgesetzt, dass die Temperatur der Messröhren während des Versuchs auf derselben Temperatur = + 15°, bei der die Calibrirung und die 0-Punktbestimmung stattgefunden, gehalten wird. Wenn das aus irgend einem Grunde nicht gethan wird, so muss die Formel I angewandt werden. $v_{,,,}$ ist das direct aus der Calibrirungstabelle entnommene Volumen, um welches sich die Luft in A von 0° bis x° unter constantem Druck ausgedehnt hat.

Prüfung des Apparates.

Wir haben mit demselben 3 Bestimmungen des Ausdehnungscoëfficienten der Luft (= α) ausgeführt. Bei der ersten Bestimmung war der 0-Punkt des Thermometers auf den Strich 15 Ccm. in C und 1 Ccm. in D gestellt. Nach der Calibrirungstabelle entspricht dies:

$$v_{,,} = 16{,}171 \text{ Ccm.} = \begin{cases} 15 \text{ in } C = 15{,}150 \text{ Ccm.} \\ 1 \text{ „ } D = 1{,}021 \text{ „} \end{cases}$$

A wurde jetzt im Dampfe siedenden Wassers erhitzt, D wurde mit schmelzendem Schnee umgeben, das Quecksilber in B genau auf den Strich 45 mit Hilfe der Loupe eingestellt und nach Herstellung des constanten Druckes mit Hilfe des Differentialthermometers war das Niveau des Quecksilbers in C bei dem Strich 5,40 stehen geblieben. Nach der Tabelle entspricht

$$\left.\begin{array}{lll} \text{in } C & 45 & = 45{,}300 \text{ Ccm.} \\ \text{„ } D & 5{,}40 & = 5{,}415 \text{ „} \end{array}\right\} = 50{,}715 \text{ Ccm.}$$

Also:

$$\begin{aligned} v_{,,} + v_{,,,} &= 50{,}715 \\ v_{,,} &= 16{,}171 \\ \hline v_{,,,} &= 34{,}544 \text{ Ccm.} \end{aligned}$$

Die Barometerhöhe war = 763,6 Mm. (bei + 13°). Nach Regnault's Tabelle war die Siedetemperatur des Wassers = 100,07°. Dieselbe wurde direct mit einem feinen Geissler'schen Kochpunktthermometer zu 100,06° bestimmt. Nach der Formel II:

$$100{,}07^0 = \frac{34{,}544}{\frac{122\,.\,7936\,[\alpha - 0{,}0000295]}{z} - 34{,}544\,.\,\alpha}$$

wird

$$\alpha = 0{,}0036735.$$

Bei den Versuchen 2 und 3 wurden gefunden:

2) $\alpha = 0{,}0036748$ (Diese Bestimmung wurde freundlichst von Herrn Prof. Nilson ausgeführt.)

3) $\alpha = 0{,}0036742$.

Wenn man Versuch 1 zur Berechnung der Siedetemperatur des Wassers statt des Ausdehnungscoëfficienten α der Luft benutzt und den von Regnault gefundenen Werth

$$\alpha = 0{,}0036705$$

in Formel III substituirt, so erhält man:

$x = 100{,}15^0$ statt $100{,}07^0$.

Wir hielten bei diesem Versuch die Temperatur der Messröhren fast genau auf + 15°. Wenn wir uns jedoch um $^1/_{10}$ Grad geirrt hätten, so dass die wirkliche Tempe-

ratur des Wassers im Mantelrohr nicht 15°, sondern z. B. nur + 14,9° gewesen, so würde dieser Fehler auf die Bestimmung der Siedetemperatur nur um 0,05° einwirken. Wenn es sich um die Bestimmung einer Temperatur gehandelt hätte, die weniger entfernt von dem 0-Punkt des Instrumentes wäre, würde ein solcher Fehler fast unmerklich auf das Resultat einwirken. Die Temperaturen der Quecksilbersäulen in *B* und *C* brauchen gar nicht berücksichtigt zu werden, weil sie nur zur Absperrung des Volumens dienen, und nicht, wie bei den früheren Thermometern, Druckhöhen sind.

Es ist bemerkenswerth, dass die Veränderungen der Construction, welche wir ersonnen, um dem Apparat die möglichste Schärfe und Empfindlichkeit zu verleihen, ebenso viel zur Vereinfachung der Formel und Berechnung beitragen.

Das Instrument ist geschlossen und vollkommen von dem äusseren Luftdruck unabhängig. Dadurch fallen die Quantitäten H und H_1 sammt den Klammern aus der Formel weg.

Wir haben das Differentialthermometer mit dem Lufthermometer combinirt, um die ausserordentliche Empfindlichkeit jenes Instrumentes auf dieses zu übertragen, aber dadurch, dass wir die Röhrenleitungen auf beiden Seiten des Manometers dasselbe Volum gaben, eliminirte sich der Einfluss der Temperaturschwankungen der Zimmerluft auf die in den Röhrenleitungen enthaltene Luftquantität.

Wir fanden es zweckmässig, sämmtliche Operationen, Calibrirung, Feststellung des 0-Punktes und Temperaturbestimmung bei einer und derselben Temperatur, + 15°, auszuführen. Dadurch wurde auch die Berechnung auf die einfache Formel III reducirt.

Die beiden Messröhren von verschiedenem Caliber, *B* und *C*, dienen, um dem Apparat eine grosse Schärfe bei nicht zu geringem Umfange zu geben. In *B* wird die hauptsächliche Ausdehnung der Luft gemessen. Das Quecksilberniveau wird hier immer auf einen der Theilstriche eingestellt (nie dazwischen), weil diese Einstellung leicht auszuführen und sehr genau ist. *D* dient, um die letzte Druckdifferenz

im Apparate auszugleichen, und um eine scharfe Ablesung des Volumens bis auf $^1/_{200}$ Ccm. zu ermöglichen. Der Apparat, welchen wir jetzt besitzen, hat einen Umfang von 250° bis 300° und erlaubt die Temperatur auf $^1/_{100}$ Grad festzustellen.

Ueber Maltose;

von

Dr. E. Meissl.

(Mittheilung aus dem Laboratorium der k. k. landw. chem. Versuchsstation in Wien.)

Die Maltose wurde seit ihrer Wiederentdeckung bereits mehrfach untersucht; einige ihrer Eigenschaften sind eingehend studirt und beschrieben, andere dagegen, darunter manche der wichtigsten, immer noch mangelhaft bekannt. Diese Lücken wenigstens theilweise auszufüllen und damit einen weiteren Beitrag zur Kenntniss der in der Technik neben Sacharose und Dextrose die bedeutendste Rolle spielenden Zuckerart zu liefern, bezweckten die Arbeiten, über welche im Nachfolgenden berichtet werden soll.

Die zu meinen Untersuchungen verwendeten Präparate wurden von Soxhlet und mir gemeinschaftlich dargestellt und waren dieselben, welche Ersterem[1]) zu seinen Versuchen über das Verhalten der Maltose zu alkalischen Cu- und Hg-Lösungen, zur Bestimmung der elementaren Zusammensetzung und des Wassergehaltes gedient hatten, so dass betreffs der Darstellung und Reinigung auf das von Soxhlet Mitgetheilte verwiesen werden kann.

I. Das specifische Drehungsvermögen.

Ueber das specifische Drehungsvermögen der wasserfreien Maltose liegen mehrere Angaben vor, die sich zumeist

---

[1]) Soxhlet, das Verhalten der Zuckerarten zu alkal. Cu- und Hg-Lösungen, dies. Journ. [2] 21, 274.

auf mittleres gelbes Licht (Lampenlicht) beziehen. Nach Dubrunfaut[1]) ist die spec. Drehung der Maltose dreimal so gross, als die des Traubenzuckers. O'Sullivan[2]) fand $[\alpha]_\gamma = 149{,}5—150{,}6$, E. Schulze[3]) $[\alpha]_\gamma = 149{,}5$, Musculus und v. Mering[4]) $[\alpha]_\gamma = 149{,}0$.

Die verschiedene Grösse der für $[\alpha]_\gamma$ gefundenen Werthe ist zum Theil durch die Natur des zur Polarisation benutzten Lichtes bedingt. Die Uebergangsfarbe, d. i. die complementäre Farbe für mittleres gelbes Licht, entspricht keinem scharf bestimmbaren Strahl, und die darauf bezüglichen Ablenkungswinkel α_γ fallen je nach der Wellenlänge des gerade zur Beobachtung verwendeten Lichtstrahls bald grösser, bald kleiner aus. Diese Unsicherheit vermeidet man sofort, wenn man sich einer Natriumflamme als Lichtquelle bedient; dann erhält man die Drehungswinkel α_D für den genau bekannten Strahl *D*, welche natürlich wegen der grösseren Wellenlänge dieses Lichtstrahls erheblich kleiner sein müssen, als die entsprechenden α_γ.

Für Natriumlicht wurde die spec. Rotation der Maltose bis jetzt nur von E. Sundwik[5]) bestimmt, leider aber ist dessen Angabe ganz unbrauchbar, da der von ihm gefundene Werth für $[\alpha]_D$ das Resultat einer grundfalschen Berechnung ist, und solche Daten, die zur Richtigstellung nothwendig wären, aus seiner Publication nicht ersichtlich sind. Sundwik hat jedenfalls die Vorsicht versäumt, sich über den Gegenstand seiner Arbeit genügend zu orientiren, denn nur so konnte es ihm passiren, dass er in die Formel $\alpha_D = \frac{\alpha . 100}{l . c}$, die er offenbar zur Berechnung der spec. Drehung verwendete und in welcher α den abgelesenen Drehungswinkel, l die Länge der Röhre und c die Concentration, d. i. die Gramme

[1]) Gmelin-Kraut, 7, 770.

[2]) Journ. of the Chem. Soc. 10, 581 (1876).

[3]) Ber. Berl. chem. Ges. 7, 1047.

[4]) Das Drehungsvermögen wurde mit einem Soleil-Dubosc'schen Apparat, also für die Uebergangsfarbe bestimmt. Zeitschr. für physiol. Chem. 2, 403.

[5]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 5, 427.

activer Substanz in 100 Cubikcentimetern bedeuten, anstatt c die Gewichtsprocente, d. h. die Menge activer Substanz in 100 Grm. Lösung einsetzte, und auf die Bestimmung der Concentration oder des spec. Gewichtes seiner Lösungen überhaupt vergass. Das Merkwürdigste ist aber, dass für 5 Lösungen, die von 13,6 bis 33,6 Gewichtsprocente H_2O-freier Maltose enthielten, auf Grund dieser falschen Calculation dennoch die gleiche spec. Drehung $[\alpha]_D = 150$ und ebenso gross, als früher O'Sullivan $[\alpha]_D$ fand, erhalten wurde. Anders gestaltet sich die Sache allerdings, wenn man das spec. Gewicht möglichst gleich starker Lösungen ermittelt und nachher aus Sundwik's Angaben der Gewichtsprocente die Concentration c berechnet und diesen richtigen Werth in die Gleichung einführt. Man findet dann, dass $[\alpha]_D$ zwischen 130,2 und 142,0 schwankt, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

No.	Sundwik's Angaben.			Daraus richtig berechnet.	
	Gewichtsprocente.	α	$[\alpha]_D$	c	$[\alpha]_D$
I.	27,2	81°,43	150°,27	30,4	134,2
II.	13,6	40,47	150,00	14,4	142,0
III.	20,4	61,15	150,15	22,0	138,8
IV.[1])	33,6	110,56	149,96	38,7	130,3
V.	22,0	65,56	149,84	24,0	137,0

Die bedeutenden Differenzen unter den für die 5 Lösungen richtig berechneten Werthen von $[\alpha]_D$ liessen sich nur erklären, wenn man annähme, dass entweder die spec. Drehung der Maltose (entgegen allen bisher darüber bekannt gewordenen Erfahrungen) mit der Concentration in sehr unregelmässiger Weise und so bedeutend, wie fast bei keinem anderen activen Körper abnähme, oder aber, dass bei der Beobachtung der Drehungswinkel Fehler von mindestens 8° unterliefen. Derartige Abweichungen liegen freilich soweit ausser der zulässigen Grenze, dass deshalb die zweite An-

[1]) $l = 220$ Mm., sonst überall 200 Mm.

nahme ebenso unwahrscheinlich als die erste ist, und das räthselhafte Verhalten der 5 Lösungen noch zu deuten bleibt. Gegenüber den erwähnten Irrthümern wären etwaige Einwendungen, die sich gegen die Herstellung der Lösungen, Reinheit der Präparate etc. erheben liessen, völlig ohne Belang.

Ueber die von mir ausgeführte Bestimmung des Rotationsvermögens der Maltose und die wichtigsten meiner Versuchsresultate hat bereits Soxhlet[1]) vor nahezu zwei Jahren eine vorläufige Mittheilung gebracht. Damals hatte ich schon gefunden, dass $[\alpha]_D$ nahe an 139 beträgt und wenig durch die Concentration, stärker durch die Temperatur beeinflusst wird. Ferner, dass die Maltose eine bis dahin noch bei keiner Zuckerart beobachtete eigenthümliche Birotation zeigt, indem nämlich frisch bereitete Lösungen erheblich schwächer drehen, als gestandene oder erhitzte, während sonst bekanntlich meist das Gegentheil stattfindet. Später zeigte übrigens Schmöger[2]), dass unter gewissen Verhältnissen auch dem Milchzucker eine derartige Birotation eigenthümlich ist. Seither habe ich zahlreiche Polarisationen von Maltoselösungen ausgeführt, um die spec. Drehung so genau als möglich zu ermitteln. Zur Beobachtung gelangten 4 verschiedene Präparate in Lösungen, die von 5 bis 35 Gewichtsprocente Maltose enthielten. Präparat I aus 80 % Alkohol dreimal gestört umkrystallisirt, jedesmal mit Methylalkohol gewaschen. II. Voriges noch einmal aus Wasser umkrystallisirt. III. Einmal aus 80proc., 2mal aus Methylalkohol, schliesslich wieder aus 80proc. IV. Einmal aus 80proc., 3mal aus Methylalkohol umkrystallisirt. Nachdem es geradezu unmöglich ist, wasserfreie Maltose (die fast so hygroskopisch wie $CaCl_2$ ist) genau in ein Kölbchen einzuwägen, musste dieselbe lufttrocken abgewogen und jedesmal separat der Wassergehalt bestimmt werden. Das zu verwendende Präparat wurde möglichst fein gepulvert, auf flachen Uhrgläsern ausgebreitet, 24 Stunden an der Luft liegen gelassen, dann thunlichst gleichzeitig die eben gewünschte

[1]) A. a. O.

[2]) Ber. Berl. chem. Ges. 13, 1915.

Menge in das Polarisationskölbchen und etwa 5 Grm. in ein Trockengläschen gebracht, beide Gefässe verschlossen und genau gewogen. Von diesen zwei Portionen wurde die letztere im Vacuum bei 100° (durchschnittlich 30 Stunden) bis zur Gewichtsconstanz getrocknet und der hierbei gefundene Wassergehalt zur Berechnung der Menge der wasserfreien Maltose in der anderen benutzt. Die verschiedenen Präparate verloren beim Trocknen (rund) zwischen 5,1 bis 5,4 % Wasser. Die Substanz im Kölbchen wurde sofort nach dem Abwägen in etwa 30 Ccm. Wasser gelöst, nach frühestens 24 Stunden zur Marke aufgefüllt, die Lösung wieder gewogen und endlich gründlich gemischt. Davon diente ein Theil zur Bestimmung des spec. Gewichtes, der Rest zur Füllung der 200 Mm. langen Beobachtungsrröhre. Ein Filtriren der Lösungen war niemals nothwendig, da selbst die concentrirtesten wasserhell und klar waren. Das mit einer aufgeschliffenen Glasplatte verschliessbare Kölbchen, das Sprengel'sche Pyknometer, die Wasserbadröhre, sowie der Wild'sche Polaristrobometer waren dieselben, die ich früher zur Ermittelung der spec. Drehung der Lactose[1]) benutzte und seiner Zeit beschrieb. Das ganze Verfahren überhaupt war ein vollständig dem damals eingehaltenen analoges, mit der einzigen Ausnahme, dass zur Beobachtung des Drehungswinkels diesmal nur der Wild'sche Apparat in Anwendung kam, nachdem ich mir die Ueberzeugung von dessen unbedingter Zuverlässigkeit verschafft hatte.[2]) Die Beobachtungen geschahen bei Natriumlicht in zwei gegenüberliegenden Quadranten, gewöhnlich innerhalb der Kreisgrade + 0 bis + 45; um letzteres zu ermöglichen, musste der Nullpunkt manchmal weiter nach links verlegt werden.[3])

[1]) Das spec. Drehungsvermögen der Lactose, dies. Journ. [2] 22, 97.

[2]) Für die Uebereinstimmung desselben mit anderen anerkannt guten Apparaten spricht unter Anderem die Thatsache, dass Hr. Prof. Tollens mit seinem Apparate für ein Dextrosepräparat $[\alpha]_D = 82{,}87$, und ich mit meinem für dasselbe $[\alpha]_D = 82{,}85$ fand. (S. dies. Journ. [2] 21, 253.

[3]) Die Theilung geht von der Mitte eines jeden Quadranten aus, nach rechts und links bis 45°.

Die unten angegebenen Drehungswinkel sind die Mittel von wenigstens 5, meist an verschiedenen Tagen erhaltenen Serien zu je 10 Einzelablesungen. Die Differenz betrug bei letzteren nie mehr als höchstens 0,1°, während die Mittel von 10 im äussersten Falle um 0,05° verschieden waren. Zur Berechnung des spec. Drehungsvermögens diente die Formel:

$$[\alpha]_D = \frac{\alpha\,(p+q)\,.\,1{,}00125}{p\,.\,d\,.\,l},$$

worin

α = der abgelesene Drehungswinkel;
p = Gramme activer Substanz (wasserfreie Maltose);
q = Gramme Wasser;
l = Länge der Beobachtungsröhre;
d = spec. Gewicht bei 17,5°;
1,00125 = Factor, um das spec. Gew. auf Wasser von 4° zu beziehen.

Die Resultate der einzelnen Versuche finden sich in nachstehender Tabelle verzeichnet.

No.	Qualität des Zuckers.	p	$p+q$	Spec. Gew. bei 17,5°.	α bei 15°	α bei 17,5°	α bei 25°	α bei 35°
1	III	2,3955	48,4263	1,01961	13,97	13,95	13,90	13,81
2	IV	4,7871	49,3608	1,03928	27,94	27,89	27,75	27,57
3	II	9,5462	51,1890	1,07777	55,62	55,53	55,23	54,90
4	I	9,5583	51,1897	1,07779	55,74	55,63	55,34	54,98
5	IV	10,1222	51,4282	1,08281	59,05	58,88	58,57	58,18
6	III	10,2445	51,4420	1,08309	59,67	59,62	59,26	58,86
7	III	18,4722	54,5589	1,14873	107,48	107,30	106,69	105,95
8	IV	19,0228	54,7913	1,15361	110,62	110,41	109,84	109,10
9	I	19,1743	54,8572	1,15500	111,55	111,37	110,80	110,05

No.	Gew.-proc. P	$[\alpha]_D$ bei 15°		17,5°		25°		35°	
		gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
1	4,95	138,67	138,86	138,46	138,62	137,97	137,91	137,08	136,96
2	9,70	138,79	138,77	138,54	138,53	137,84	137,82	136,95	136,87
3	18,65	138,56	138,61	138,33	138,37	137,57	137,66	136,75	136,71
4	18,67	138,68	138,61	138,40	138,37	137,68	137,66	136,79	136,71
5	19,68	138,70	138,59	138,30	138,35	137,59	137,64	136,66	136,69
6	19,91	138,50	138,58	138,39	138,34	137,55	137,63	136,61	136,68
7	33,86	138,35	138,33	138,12	138,09	137,33	137,38	136,38	136,43
8	34,72	138,26	138,31	138,00	138,07	137,29	137,36	136,37	136,41
9	34,95	138,34	138,31	138,11	138,07	137,40	137,36	136,48	136,41

Wie man ersieht, verringert sich die spec. Drehung mit steigender Concentration und Temperatur. Die Gesetzmässigkeit der Abnahme lässt sich bildlich leicht versinnlichen, wenn man einmal die für eine bestimmte Temperatur gefundenen specifischen Drehungen als Abscissen und die Gewichtsprocente wasserfreier Maltose als Ordinaten aufträgt und die Durchschnittspunkte verbindet, und das andere Mal die für eine bestimmte Concentration gefundenen Drehungen und die entsprechenden Temperaturen ebenso in ein Coordinatensystem zeichnet. In beiden Fällen liegen die Durchschnittspunkte der Abscissen und Ordinaten in geraden Linien, die beide, die erstere aber weniger als die zweite, gegen die Horizontale geneigt sind. Die spec. Drehung der Maltose nimmt also proportional ab, und zwar schwächer mit steigender Concentration, stärker mit der Temperaturerhöhung. Berechnet man aus diesen zwei Geraden eine allgemeine Formel, so gelangt man für eine Lösung, die P Gewichtsprocente wasserfreier Maltose enthält, bei der Temperatur T zu folgendem Ausdruck für:

$$[\alpha]_D = 140{,}375 - 0{,}01837\,P - 0{,}095\,T.$$

Genau genommen gilt diese Formel eigentlich nur für Lösungen, die von 5—35 Gewichtsprocente Maltose enthalten und bei Temperaturen zwischen 15—35°; ausser diesen

Grenzen blos unter der Voraussetzung, dass die Aenderung der spec. Drehung in demselben Verhältnisse fortschreitet. Setzt man unter diesem Vorbehalte $P = 100$, so erhält man das spec. Drehungsvermögen der wasserfreien reinen Maltose $A_D = 136{,}9$ bei 17,5°. Wie schon gesagt, muss α_D immer kleiner als α_γ sein. Die Grösse des Unterschiedes hängt ausser von der Wellenlänge des Lichtstrahls noch von der Dispersionskraft der activen Substanz ab. Ist diese ebenso gross wie die des Quarzes oder Rohrzuckers, so verhält sich $\alpha_D : \alpha_\gamma$ nach Broch (Quarz) = 1 : 1,131, nach Mongolfier (Rohrzucker) = 1 : 1,129, nach Weiss für Zuckerlösungen mit 5—19 Grm. in 100 Ccm. = 1 : 1,034. Am Schlusse meiner Untersuchungen habe ich mehrere Maltoselösungen mit dem Wild'schen und mit einem Jellet Cornu'schen Apparat mit Quarzkeilcompensation polarisirt und sehr nahe übereinstimmende Resultate erhalten. Daraus folgt, dass das Dispersionsvermögen der Maltose gleich oder nicht viel verschieden von dem des Quarzes oder Rohrzuckers ist. Wenn demnach bei 17,5° für eine 10proc. Maltoselösung $[\alpha]_D = 138{,}53$ ist, so ist nach Broch $[\alpha]_\gamma = 156{,}68$, nach Montgolfier $[\alpha]_\gamma = 156{,}4$, während der Weiss'sche Coëfficient $[\alpha]_\gamma = 143{,}24$ ergiebt. Zur oben abgeleiteten Gleichung wäre ferner noch zu bemerken, dass sich die durch den Temperaturfactor 0,095 ausgedrückte Erniedrigung des Rotationsvermögens aus zwei in demselben Sinne wirkenden Componenten zusammensetzt. Einerseits übt die Verminderung der Dichte mit steigender Temperatur, andererseits die Wärme an und für sich in Folge intramolecularer Veränderungen gleichzeitig einen Einfluss auf das Rotationsvermögen aus. Will man blos die Wirkung der Wärme an sich kennen lernen, so muss die Dichte und der Ablenkungswinkel bei der nämlichen Temperatur bestimmt werden. Dies geschah in folgendem Falle:

Lösung No. IX der Tabelle auf S. 119.

Temp.	Spec. Gew.	α bei 17,5°	α bei 35°	$[\alpha]_D$	
				bei 17,5°	bei 35°
17,5	1,15503	111,37	110,05	138,11	136,48
35,0	1,1485	—	110,35	—	137,24

Als die Dichte und der Ablenkungswinkel bei 17,5° bestimmt wurden, resultirte $[\alpha]_D = 138{,}11$; beobachtete man aber Dichte und Ablenkungswinkel bei 35°, so wurde $[\alpha]_D = 137{,}24$. Wäre die Wärme ohne Einfluss auf das Drehungsvermögen, so hätte beide Male die gleiche spec. Rotation gefunden werden müssen. Die Differenz 138,11 – 137,24 = 0,87 entspricht also der für 35 — 17,5 = 17,5° blos durch die Wärme bedingten Abnahme.

Ein Grad Wärmezunahme verkleinert demnach durch intramoleculare Veränderungen allein $[\alpha]_D$ um 0,05 Drehungsgrade. Der Rest des Factors 0,095 entspricht dann der durch die Verminderung der Dichte bedingten Drehungsabnahme.

Die Maltose zeigt trotz der gegentheiligen Behauptungen Dubrunfaut's, sowie Musculus und v. Mering's[1]) die Erscheinung der Birotation, und zwar drehen frisch bereitete Lösungen bedeutend schwächer, als längere Zeit gestandene oder zum Kochen erhitzte. Diese Art der Birotation, die bis dahin bei keiner anderen Zuckerart bekannt war, wurde zuerst von mir an der Maltose constatirt. Eine genaue Bestimmung des ersten Drehungsvermögens ist unmöglich, weil sich dasselbe schon während des Lösungsprocesses ändert. Annähernd versuchte ich es auf folgende Weise zu ermitteln. Eine grössere Menge Maltose wurde mit kaltem Wasser geschüttelt, das ungelöste rasch abfiltrirt und die klare Flüssigkeit bei 15° polarisirt. Die ganze Manipulation nahm keine 5 Minuten in Anspruch. Hinterher liess sich dann die Concentration, wie weiter unten angegeben, finden. Auf solche Weise ergaben sich nachstehende Werthe:

No.	C	$[\alpha]_D$						
		Sofort.	Nach 1 Stde.	4 Stdn.	7 Stdn.	8 Stdn.	24 Stdn.	4 Tagen.
1	15,61	122,6	126,2	132,0	137,0	137,2	138,3	138,3
2	18,94	122,5	127,4	133,0	137,6	138,2	138,2	138,3
3	19,4	122,0	127,0	135,0	138,0	138,3	138,3	138,2
4	14,12	124,8	130,8	136,2	137,3	137,5	137,9	138,3

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 2, 405.

Wie hieraus hervorgeht, nimmt die Drehung anfangs sehr rasch, später langsamer zu und wird nach etwa 10 bis 12 Stunden constant. Durch Erhitzen tritt letzteres sofort ein. Da für die spec. Drehung in frisch bereiteten Lösungen zwischen 122—125 liegende Werthe gefunden wurden, so muss angenommen werden, dass das 1. Drehungsvermögen jedenfalls weniger als 122 beträgt und um etwa 18—20° niedriger als das zweite ist.

Zur Berechnung des Procentgehaltes P einer polarisirten Maltoselösung lässt sich die Gleichung anwenden:

$$P = \frac{A}{2B} \pm \sqrt{\frac{A^2}{4B^2} - \frac{100\alpha}{B.l.d}}\ ^1),$$

worin $A = 140{,}375 - 0{,}095\ T$, $B = 0{,}01837$ ist.

Die Concentration C, d. i. die Gramme wasserfreier activer Substanz in 100 Ccm. Lösung findet man bis auf $\pm 0{,}05$ Grm. genau, wenn man die bei 17,5° abgelesenen Drehungsgrade mit 0,362 multiplicirt.

II. Einwirkung von verdünnten Säuren auf Maltose.

Alle Beobachter stimmen darin überein, dass die Maltose beim Kochen mit verdünnten Säuren in eine Zuckerart von höherem Reductionsvermögen, vermuthlich Dextrose, übergeht. Ob das Umwandlungsprodukt aber wirklich mit Dextrose identisch ist, erschien bis jetzt nicht genügend sichergestellt, es war darum geboten, sich vor Allem darüber Gewissheit zu verschaffen. Zu diesem Behufe wurden 100 Grm. Maltose mit 2 Lit. 3proc. Schwefelsäure durch 4 Stunden im Wasserbade erhitzt, hierauf nach Entfernung der SO_4H_2 durch Baryt filtrirt und zum Syrup eingedampft. Dieser schwach gelbliche Syrup erstarrte auf Zusatz einiger Traubenzuckerkrystalle nach kurzer Zeit und lieferte nach dem Waschen mit Methylalkohol gegen 95 Grm. krystall-

---

[1]) l in Decimetern,
d bezogen auf H_2O von 4°,
P wasserfrei.

wasserhaltigen Zucker, der nach dem Umkrystallisiren aus Methylalkohol die spec. Drehung $[\alpha]_D = 53{,}1$, das Reductionsvermögen und das Aussehen der wasserfreien Dextrose hatte. Aus diesem Versuche lässt sich ferner schliessen, dass blos Traubenzucker gebildet wurde. Um zu entscheiden, wieviel Dextrose aus 100 Thln. Maltose entsteht, war es nothwendig, die Bedingungen festzustellen, unter welchen diese Umwandlung möglichst glatt und vollständig vor sich geht. Zu diesem Zwecke wurden je 2,5 Grm. krystallwasserhaltiger Maltose der Reihe nach mit je 125 Ccm. einer 1-, 2-, 3-, 5- und 10proc. SO_4H_2, 3- und 5proc. HCl, 5- und 10proc. Weinsäure verschieden lang ($^1/_2$—6 Stdn.) im Wasserbade auf 100° erhitzt, dann rasch abgekühlt, die Säure mit titrirter Natronlauge genau neutralisirt, schliesslich auf 250 Ccm. aufgefüllt und das Reductionsvermögen dieser nunmehr 1proc. Zuckerlösung mit Fehling'scher Flüssigkeit in bekannter Weise geprüft. Je mehr sich das Reductionsvermögen der mit Säuren behandelten Maltose dem des Traubenzuckers nähert, desto vollkommener muss die Umwandlung gelungen sein. 100 Ccm. der verwendeten Fehling'schen Lösung erforderten 81,9 Ccm. (= 0,777 Grm. wasserfreier Maltose) einer 1proc. Maltose- oder 47,5 Ccm. (= 0,475 Grm. wasserfreien Traubenzuckers) einer 1proc. Dextroselösung[1]) zur vollständigen Reduction. Die Concentration der Säure, die Erhitzungsdauer und die zur Zersetzung von 100 Ccm. Fehling'scher Solution nöthige Anzahl Ccm. der invertirten Zuckerlösung sind aus der auf S. 125 stehenden Tabelle ersichtlich.

Bei diesen Versuchen zeigte es sich bald, dass die Maltose der Wasseraufnahme unter dem Einflusse verdünnter Säuren einen ziemlichen Widerstand entgegensetzt. Während zur vollkommenen Inversion einer 1proc. Rohrzuckerlösung ein halbstündiges Erhitzen mit 1proc. Schwefelsäure mehr als genügt, wird unter denselben Verhältnissen etwa blos $^1/_5$ der Maltose in Traubenzucker übergeführt.

[1]) Unter 1proc. Lösung ist hier eine solche Lösung zu verstehen, die in 100 Ccm. 1 Grm. krystallwasserhaltige Maltose oder 1 Grm. wasserfreie Dextrose enthält.

No.	2,5 Grm. Maltose + 125 Ccm.		Erhitzgsdauer in Stunden.	100 Ccm. Fehling werden reducirt durch Ccm.
1	Schwefelsäure, enthaltend % SO_4H_2	1	½	73
2		2	½	66
3		2	1	57
4		2	2	51
5		2	3	49,5
6		2	4	49,5
7		2	5	49,2
8		2	6	48,4
9		3	½	63
10		3	1	54
11		3	2	48,9
12		3	3	48,0
13		3	3	48,1
14		3	3	48,2
15		3	3	48,2
16		3	3	48,3
17	Schwefelsäure, enthaltend % SO_4H_2	3	3	48,2
18		3	3	48,2
19		3	3	48,3
20		3	3	48,2
21		3	4	48,5
22		10	1½	48,7
23		10[1])	3	48,4
24		5	2	48,3
25		5	3	48,6
26	Salzsäure, enthalt. % HCl	3	1	48,8
27		3	2	48,4
28		3	2½	48,3
29		3	3½	48,5
30		5	2	48,6
31	Weinsäurelösung proc.	5	3	68,6
32		10	3	65,6

Musculus und Gruber[2]) geben an, dass eine 5proc. Maltoselösung durch Kochen mit 2% SO_4H_2 innerhalb 30 Minuten völlig in Traubenzucker übergeführt wird. Nach meinen Erfahrungen dagegen verwandelt sich unter diesen Bedingungen kaum die Hälfte der Maltose in Dextrose und genügt selbst ein 6stündiges Erhitzen mit 2% SO_4H_2 nicht zur völligen Ueberführung. Um dies zu erreichen, muss man entweder noch länger kochen oder eine concentrirtere Säure anwenden. Die besten Resultate werden bei 3stündiger Einwirkung einer 3proc. Schwefelsäure erhalten. Unter allen anderen Verhältnissen bleibt entweder die Ueberführung unvollständig (schwächere Säure oder zu kurze Zeit) oder aber es wird, wie gezeigt werden soll, ein Theil des gebildeten Traubenzuckers weiter verändert (zu starke Säure oder zu lange Zeit). Energischer als gleich starke Schwefelsäure wirkt Salzsäure; doch ist es weniger vortheilhaft, diese anzuwenden, da

[1]) Anstatt 125 Ccm. blos 75 Ccm. 10proc. Säure.

[2]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 2, 181.

unter ihrem Einfluss auch der gebildete Traubenzucker rascher wieder zerstört wird, was sich schon aus der mehr oder weniger gelben Farbe der mit Salzsäure erhitzten Flüssigkeiten entnehmen lässt. Die entsprechenden schwefelsauren Lösungen bleiben farblos, mit Ausnahme der mit 10proc. Säure behandelten, welche einen geringen Stich in's Gelbe haben. Sehr schwach greift 5- oder 10proc. Weinsäure die Maltose an, durch 3stündige Einwirkung geht etwa blos die Hälfte in Dextrose über. Wie aus der Tabelle ersichtlich, erreichten aber selbst unter den günstigsten Bedingungen (Versuch No. 12—20) die mit Säuren erhitzten Flüssigkeiten, nicht das Reductionsvermögen einer 1proc. Dextroselösung. Zur Reduction von 100 Ccm. Fehling'scher Solution wurden anstatt 47,5 von 48,0 bis 48,3 im Mittel 48,2 Ccm. von der invertirten Lösung verbraucht, folglich aus 100 krystallwasserhaltiger Maltose blos von 98,3—98,9 wasserfreie Dextrose gebildet, während nach der Formel $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ die krystallwasserhaltige Maltose ohne Gewichtsveränderung in wasserfreie Dextrose übergehen sollte. Die Ursache, warum mehr invertirte Lösung verbraucht wurde, als die Theorie verlangte, konnte zunächst darin liegen, dass die durch die Neutralisation der Säure entstandenen Salze das Reductionsvermögen der Dextrose beeinflussen, oder dass mit der fortschreitenden Umwandlung der Maltose gleichzeitig eine theilweise Zerstörung der bereits gebildeten Dextrose einhergeht. Ob und in welchem Maasse dies thatsächlich des Fall ist, sollten folgende Versuche darthun. Je 100 Ccm. Fehling'scher Lösung wurden mit 2,5 Grm. NaCl (entsprechend beiläufig 1,5 Grm. HCl) oder 2,2 Grm. Na_2SO_4 (annähernd = 1,5 Grm. H_2SO_4) versetzt und mit reiner 1proc. Dextroselösung titrirt. Zur Reduction waren anstatt 47,5 47,6 und 47,7 Ccm. nothwendig. Der Einfluss so geringer Salzmengen ist demnach unbedeutend. Dagegen verbrauchte man nach Zusatz von 8 Grm. NaCl (= 5 Grm. HCl) schon 48,3 Ccm. Traubenzuckerlösung.[1])

[1]) Chlornatrium scheint das Reductionsvermögen stärker zu beeinflussen, als schwefelsaures Natron, wie denn auch nach Zusatz des

Ferner wurden je 2,5 Grm. wasserfreier Traubenzucker mit je 125 Ccm. einer 3proc. HCl oder SO_4H_2 drei Stunden lang erhitzt, abgekühlt, neutralisirt auf 250 Ccm. gebracht. Von der gelblich gefärbten salzsauren Lösung waren 48,5 Ccm., von der farblosen schwefelsauren blos 48,2 Ccm., also ebenso viel wie von einer gleich behandelten Maltoselösung zur Zersetzung von 100 Ccm. Fehling nöthig. Beide Male fand eine Dextrosezerstörung statt, ausgiebiger jedoch in der salzsauren Lösung. Endlich wurden noch je 2,5 Grm. wasserfreier Dextrose oder wasserhaltiger Maltose 3 Stunden mit je 125 Ccm. 3proc. SO_4H_2 erhitzt, die SO_4H_2 durch Baryt entfernt, filtrirt auf 250 Ccm. aufgefüllt. 100 Ccm. Fehling erforderten zur Reduction 48,3 der Dextrose- oder 48,2 der invertirten Maltoselösung; beide enthielten also dieselbe Menge Dextrose, während das theoretische Reductionsvermögen um die gleiche Grösse vermindert, mithin in beiden gleichviel Dextrose zerstört war. Aus diesen Versuchen geht auf's Deutlichste hervor, dass die Umwandlung der Maltose wirklich glatt nach der Gleichung $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = C_{12}H_{24}O_{12}$ vor sich geht, und dass die Verminderung des Reductionsvermögens der invertirten Lösung die Folge secundärer Processe ist, unter denen die Weiterveränderung der gebildeten Dextrose den ersten Rang einnimmt. Diese Zerstörung der Dextrose ist meiner Ansicht nach auch der Hauptgrund, warum Allihn[1]) fand, „dass in den späteren Stadien der Stärkeverzuckerung der Process immer langsamer verläuft, so dass eine vollständige Verzuckerung, wenn überhaupt unter den gegebenen Verhältnissen möglich, erst nach einer unverhältnissmässig langen Einwirkungsdauer erreichbar ist.“ Bei längerer Einwirkung der Säure, namentlich in höheren Temperaturen, und wenn schon der grösste Theil der Stärke verändert ist, wird ein Punkt erreicht, von dem an sich die Neubildung und Zerstörung des Zuckers

---

ersteren die tiefblaue Farbe der Fehling'schen Lösung in grünlichblau übergeht, während schwefelsaures Natron anscheinend keine Aenderung hervorruft.

[1]) Dies. Journ. [2] 22, 96.

die Wage halten und sogar die letztere überwiegen kann, wie dies u. A. aus Versuch 5 und 6 Tab. 12[1]) hervorgeht, wo nach 16stündigem Erhitzen auf 114° weniger Zucker als nach 8stündigem gefunden wurde. Anfänglich wird sich begreiflicherweise die Zersetzung weniger bemerklich machen, theils weil überhaupt weniger Zucker dem Angriffe der Säure ausgesetzt ist, theils weil die Dextrosebildung die Zerstörung weit überwiegt. Jedenfalls liegt die Ursache der Verzögerung nicht allein und wahrscheinlich auch nicht hauptsächlich, wie Allihn meint, in der verschiedenen Widerstandsfähigkeit der Dextrine gegen verdünnte Säuren.

III. Einwirkung von Chlor auf Maltose.

Hlasiwetz und Habermann[2]) erhielten durch Einleiten von Chlorgas in verdünnte Lösungen der Dextrose und Sacharose die Gluconsäure, aus Invertzucker und Sorbin die Glycolsäure, während Mannit gar nicht angegriffen wurde. Milchzucker lieferte auf ähnliche Weise die Lactonsäure. Um vielleicht einen Aufschluss über die Beziehungen der Maltose zu den anderen Zuckerarten zu erhalten, leitete ich durch eine Lösung von 100 Grm. Maltose in 1500 Grm. Wasser so lange Chlorgas (8 Tage), als noch eine Absorption wahrzunehmen war. Dann wurde das überschüssige Chlor durch Einleiten von Luft entfernt, die Flüssigkeit mit Silberoxyd versetzt, filtrirt, das gelöste Silber durch Schwefelwasserstoff gefällt, filtrirt und eingedampft. Hierbei resultirte ein gelb gefärbter, stark saurer Syrup. Ein Theil davon wurde verdünnt, mit kohlensaurem Kalk versetzt, filtrirt und wieder eingedampft. Nach 2—3 Monaten war sowohl an der freien Säure als am Kalksalz keine wesentliche Veränderung zu bemerken. Nun wurde behufs Reinigung auch noch der Rest der freien Säure in das Kalksalz übergeführt, Alles vereinigt mit Bleiessig versetzt. Hierbei entstand nur ein geringer Niederschlag, erst auf Zusatz von Ammoniak ein reichlicher. Der Bleiniederschlag gewaschen, mit Schwe-

[1]) Dies. Journ. [2] 22, 92.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 155, 120 (1870).

felwasserstoff zersetzt, das Filtrat hiervon mit kohlensaurem Baryt gesättigt, lieferte das syrupöse Barytsalz, welches selbst nach $1^1/_2$ Jahren nicht krystallisirte. Das gleichfalls mit Schwefelwasserstoff behandelte Filtrat vom Bleiessigniederschlag ergab schliesslich blos eine geringe Menge eines sauer reagirenden braunen Syrups, der nicht weiter beachtet wurde. Die geplante nähere Untersuchung des Barytsalzes wurde durch einen Unfall, der den Verlust der ganzen Substanz zur Folge hatte, vereitelt. Weitere Untersuchungen über die Natur der Säure sind gegenwärtig im Zuge. Bis jetzt ist nur soviel festgestellt, dass die Oxydation der Maltose durch Chlor schwieriger als bei den meisten anderen Zuckerarten vor sich geht, und dass die dabei entstehende Säure weder mit Gluconsäure noch Glycolsäure identisch ist, da sowohl das Kalk- als das Barytsalz nur sehr schwer oder gar nicht krystallisiren, und ersteres überdies nicht durch Bleiessig gefällt wird.

Die Resultate der vorliegenden Arbeit lassen sich kurz in Folgendem zusammenfassen:

I. Das spec. Drehungsvermögen der Maltose wird mit steigender Concentration und Temperatur kleiner, und lässt sich für Natriumlicht in einer Lösung, die P Proc. wasserfreier Maltose enthält, bei T^0 durch $[\alpha]_D = 140{,}375 - 0{,}01837\,P - 0{,}095\,T$ ausdrücken.

II. Das Drehungsvermögen frisch bereiteter Lösungen ist um 15^0—20^0 geringer, als das gestandener oder zum Kochen erhitzter.

III. Die Concentration, d. i. die Gramme wasserfreier Maltose in 100 Ccm. Lösung ergeben sich bis auf $\pm$ 0,05 Grm.[1]) genau durch Multiplication der unter Anwendung einer 200 Mm. langen Beobachtungsröhre bei $17{,}5^0$ abgelesenen Drehungsgrade mit 0,362.

IV. Die Maltose setzt der Wasseraufnahme unter dem Einflusse von verdünnten Säuren einen etwa 5mal stärkeren Widerstand entgegen als Rohrzucker.

---

[1]) Vorausgesetzt, dass die Lösung zwischen 5 und 40 Grm. in 100 Ccm. enthält.

V. Die Ueberführung in Dextrose gelingt am besten bei dreistündigem Erhitzen mit 3proc. Schwefelsäure.

VI. Hierbei wird nach der Gleichung $C_{12}H_{22}O_{11}+H_2O = C_{12}H_{24}O_{12}$ sämmtliche Maltose in Dextrose verwandelt. Wegen der nebenher gehenden Zerstörung der zuerst gebildeten Dextrose werden aber für 100 Grm. krystallwasserhaltiger Maltose selbst unter den günstigsten Bedingungen blos 98,6 Grm. wasserfreier Dextrose in der invertirten Flüssigkeit gefunden.

VII. Chlor wirkt verhältnissmässig schwächer auf Maltose, als auf Dextrose oder Sacharose; die hierbei entstehende Säure ist verschieden von Glucon- und von Glycolsäure.

Wien, Laboratorium der k. k. landw.-chem. Versuchsstation, November 1881.

Mittheilungen des agriculturchemischen Laboratoriums der Universität Königsberg;

von

H. Ritthausen.

V. Zusammensetzung der Eiweisskörper der Hanfsamen und des krystallisirten Eiweisses aus Hanf- und Ricinussamen.

In diesem Journal (Bd. 23, 481—485) theilte ich bereits mit, dass es mir gelungen war, aus den (vielfach als Viehfutter angewandten) Hanfsamen-Pressrückständen, sowie aus abgeschlemmtem Proteïnkörnermehl von Ricinussamen-Pressrückständen und aus Sesamkuchen krystallisirtes Eiweiss darzustellen. Zuerst erhielt ich dasselbe aus einer, durch Digeriren gepulverter Hanfkuchen mit 5procentiger, bis 40° erwärmter Kochsalzlösung und Filtriren im Warmwassertrichter bereiteten Lösung als gut krystallisirte Ausscheidung nach dem Erkalten; da ich jedoch nach diesem Verfahren stets nur mit kleinen Mengen des voluminösen Rohmaterials ar-

beiten konnte, schlug ich, um grössere Mengen Substanz zu gewinnen, den a. a. O. angegebenen Weg ein, der mehrere nur aus Proteïnkörpern bestehende Produkte ergab: 1) Niederschlag aus der Kochsalzlösung bei Zusatz von viel Wasser, 2) in 20proc. Kochsalzlösung unlösliche Proteïnsubstanz, 3) krystallisirtes Eiweiss aus 1) nach dem Drechsel'schen Verfahren zur Darstellung von krystallisirtem Eiweiss.[1]) Ich stellte ein Präparat auch mittelst Kaliwasser (1 KHO pro 1 Lit. Wasser) und Fällen der Lösung mittelst verdünnter Schwefelsäure dar. Die Analyse dieser vier Produkte schien mir nothwendig, um zu ermitteln, in wieweit dieselben in der Zusammensetzung von einander verschieden sind.

Alle Substanzen zur Analyse sind bei 125°—130° getrocknet angewendet worden; zur C- und H-Bestimmung verbrannte ich, um die Einschaltung eines mit Bleisuperoxyd gefüllten Röhrchens zwischen die analytischen Apparate zu ersparen, die Substanz gemischt mit 2—3 Grm. geglühtem chromsauren Blei im Porcellanschiffchen im Luft-, später Sauerstoffstrom oder auch nur mit chromsaurem Blei in bekannter Weise unter Vorlegung einer ca. 15 Cm. langen Schicht gekörnten CuO, und nach beendeter Verbrennung der Mischung mit chromsaurem Blei unter Ueberleiten von Sauerstoff, zuletzt Luft. N-Bestimmung nur nach Dumas. Den Aschegehalt ermittelte ich, wie immer bei Proteïnkörpern, durch vorsichtiges Glühen einer Mischung mit dem ca. 15fachen Gewicht fein gepulverten und frisch geglühten Tricalciumphosphats.

Trotzdem nun die Analysen mit der peinlichsten Sorgfalt ausgeführt wurden, ist es nicht gelungen, die erheblichen Differenzen im C- und H-Gehalt zwischen diesen und denen Grübler's von krystallisirtem Kürbiseiweiss zu beseitigen; ich erzielte constant ein und dasselbe Resultat.

A. Substanzen aus Hanfsamen.

1) Niederschlag aus der NaCl-Lösung durch Wasser.

0,2889 Grm. gaben CO_2 0,5376, H_2O 0,1767.
0,2911 „ „ „ 0,5412, „ 0,1798.

[1]) Grübler, dies. Journ. [2] **23**, 97—136.

0,2497 Grm. gaben 40,59 Ccm. N bei 19,7° und 757 Mm.
1,0633 „ „ 0,066 Grm. $BaSO_4$ = 0,00906 Grm. S.
0,7300 „ „ 0,003 Grm. Asche.

2) In 20proc. NaCl-Lösung unlösliche Substanz von 1.

0,3294 Grm. gaben CO_2 0,6184, H_2O 0,2023.
0,2277 „ „ 37,0 Ccm. N bei 19,2° und 760,5 Mm.
0,9189 „ „ 0,055 Grm. $BaSO_4$ = 0,00755 Grm. S.
0,6026 „ „ 0,0016 Grm. Asche.

3) Krystallisirtes Hanf-Eiweiss.

a) 0,2829 Grm. gaben CO_2 0,5280, H_2O 0,1756.
b) 0,3228 „ „ „ 0,6031, „ 0,2007.
c) 0,3177 „ „ „ 0,5928, „ 0,1977.
d) 0,3084 „ „ „ 0,5826, „ 0,1996 (Verbrenn. nur mit chromsaurem Blei).
0,2222 „ „ „ 36,55 Ccm. N bei 21,2° u. 757 Mm.
0,2250 „ „ „ 37,25 „ „ „ 20,9° u. 757,5 Mm.
0,8563 „ „ „ 0,051 Grm. $BaSO_4$ = 0,007 Grm. S.
0,7816 „ „ „ 0,0009 Grm. Asche.

Als procentische Zusammensetzung berechnet sich für

	1.		Mittel.	2.
C	50,75	50,70	50,73	51,20
H	6,79	6,86	6,83	6,82
N	18,54		18,54	18,66
S	0,85		0,85	0,82
Asche	0,41		0,41	0,25

3. Krystallisirtes Eiweiss.

	a.	b.	c.	d.	Mittel (unter Ausschluss von d).
C	50,90	50,95	50,90	51,52	50,92
H	6,90	6,91	6,91	7,19	6,91
N	18,78		18,65	—	18,71
S		0,82			0,82
Asche		0,11			0,11

Für das 4., durch Behandlung mit Kaliwasser etc. erhaltene Präparat fand ich die Zusammensetzung:

0,2925 Grm. gaben CO_2 0,5447, H_2O 0,2043.
0,2500 „ „ „ 39,75 Ccm. N bei 19,2° und 764,5 Mm.
0,9261 „ „ „ 0,0622 Grm. $BaSO_4$ = 0,00854 Grm. S.
0,8157 „ „ „ 0,0065 Grm. Asche.

Procentisch:

C	50,79
H	6,98
N	17,92
S	0,92
Asche	0,796

Berechnung des Mittels auf aschefreie Substanz ergiebt:

	Kryst. Eiweiss.			
	1.	2.	3.	4.
C	50,94	51,33	**50,98**	51,19
H	6,85	6,84	**6,92**	6,97
N	18,62	18,80	**18,73**	18,06
S	0,85	0,82	**0,82**	0,92
O	22,74	22,21	**22,55**	22,86

Das krystallisirte Eiweiss unterscheidet sich in der Zusammensetzung, wie diese Zahlen darthun, nur sehr wenig von der Substanz 1 (Niederschlag durch Wasser in der Extractionsflüssigkeit mit NaCl-Lösung) und 2 (dem in 20proc. NaCl-Lösung unlöslichen Theil von 1) und sind die nicht erheblichen Differenzen wohl durch sehr geringe Gehalte von 1 an anderweiten Substanzen zu erklären; die Menge der in 20proc. Salzlösung unlöslichen Proteïnsubstanz ist übrigens nicht bedeutend.

Wie ich früher bereits angab, lieferten die grob gepulverten Haufkuchen 5 % krystallisirtes Eiweiss, fein gepulvert jedoch, nach späteren Bestimmungen 7,5 bis 8 pCt.

Die Menge des Niederschlages aus der Extractionsflüssigkeit mit 10proc. NaCl-Lösung durch Wasser betrug nach einem Versuch 8,75 pCt. (150 Grm. gaben 13,13 Grm. lufttrockne Subst.).

Mittelst Behandlung mit Kaliwasser etc. wurden nach $^1/_4$stündiger Einwirkung auf grob gepulvertes Rohmaterial 12,2 pCt. Proteïnsubstanz von der Zusammensetzung 4 erhalten.

Das Resultat der Verbrennung des krystallisirten Eiweisses mit chromsaurem Blei schloss ich aus später zu erörternden Gründen von der Bestimmung der mittleren Zusammensetzung aus.

B. Krystallisirtes Eiweiss aus Ricinussamen.

Ausführliche Untersuchungen über die Eiweisskörper der Ricinussamen und zahlreiche Analysen dieser Körper theilte ich schon vor längerer Zeit mit[1]); krystallisirte Proteïnsubstanz war indessen früher nicht dargestellt worden.

Ueber die Darstellung der letzteren aus dem von Ricinus-Pressrückständen mittelst Aether abgeschlemmten Proteïnkörnermehl (das ich wegen des Gehaltes an Krystalloiden als „Krystalloidmehl" bezeichnete) berichtete ich in diesem Journal (a. a. O.); hierzu muss nachträglich noch besonders hinzugefügt werden, dass der Eiweissniederschlag aus der Extractionsflüssigkeit (mittelst 10 proc. Salzlösung in Zimmertemperatur gewonnen) nur durch Wasser gefällt, das Einleiten von CO_2, welches ich früher stets noch anwandte, unterlassen wurde. Die Menge des Niederschlages ist demzufolge nicht nur geringer, als bei Fällung unter Einleiten von CO_2, die Zusammensetzung ist auch eine andere, wie die Analyse des krystallisirten Eiweisses daraus und des in 20 proc. Salzlösung unlöslichen Theils, dessen Menge sehr bedeutend ist, ergeben.

Das Proteïnkörnermehl enthielt 13,02 % N, entsprechend 72 % Proteïnsubstanz; davon lösten sich in 10 proc. Salzlösung im Ganzen nur 28,0 pCt. und wurden durch Wasser und CO_2 nur 9,93 pCt. gefällt, durch Wasser allein weniger als 9 pCt.

Den beim Abschlemmen des Proteïnkörnermehls verbleibenden Rückstand fand ich reicher an Krystalloiden als dieses, und gab demzufolge der Salzlösungsextract davon eine erheblich grössere Menge durch H_2O und CO_2 fällbare Proteïnsubstanz, 18,2 pCt., während darin im Ganzen 36,0 pCt. gelöst waren.

Die aus den NaCl-Extracten: a) vom Krystalloidmehl, b) vom Aschenrückstande gefällten Proteïnkörper zeigten zwar ähnliche, doch nicht ganz übereinstimmende Zusammensetzung:

[1]) Pflüger's Archiv f. Physiol. 19, 15—53 (1878).

	a.	b.
C	52,05	51,31
H	6,83	6,90
N	18,57	18,43
S	0,96	0,97
O	21,59	22,39

b. erwies sich als geringhaltiger an Kohlenstoff, der Zusammensetzung des krystallisirten Ricinus-Eiweisses näherstehend als a. Leider war das Material zur Analyse b. grösstentheils verbraucht, so dass ich nicht mehr ermitteln konnte, ob es eine bessere Ausbeute an krystallisirter Substanz gegeben haben würde.

Da sich von der durch Wasser gefällten Proteïnsubstanz in 20proc. Salzlösung ein kleiner Theil nur löst, so war die Ausbeute an krystallisirtem Eiweiss, dessen Krystallformen dem regulären System angehören und identisch sind mit denen des Hanf-Eiweisses, gering.

Analyse des krystallisirten Ricinuseiweiss:

0,3276 Grm. gaben CO_2 0,6125, H_2O 0,2081.
0,2905 „ „ „ 0,5404, „ 0,1800.
0,2680 „ „ 43,6 Ccm. N bei 20,9° und 759 Mm.
0,2248 „ „ 36,6 „ „ „ 21,0° und 762,2 Mm.
0,8283 „ „ 0,0465 Grm. $BaSO_4$ = 0,0064 Grm. S.
0,7038 „ „ 0,0004 Grm. Asche.

Procentische Zusammensetzung:

			Mittel.	Aschefrei.
C	50,98	50,73	50,85	50,88
H	7,06	6,88	6,97	6,98
N	18,50	18,59	18,55	18,57
S	0,77		0,77	0,77
Asche	0,057		0,057	O 22,79

Die in der 20proc. Salzlösung unlösliche Substanz, gelöst in kalihaltigem Wasser filtrirt und mit wenig Schwefelsäure gefällt, war etwas reicher an C als der krystallisirte Körper; gefunden wurde:

			Mittel.	Aschefrei.
C	50,89	50,68	50,79	51,13
H	6,91	6,85	6,88	6,92
Asche	0,675	—	—	—

Sie kann als ein in Folge von Beimischung C-reicherer Proteïnkörper unlösliches krystallisirtes Eiweiss angesehen werden.

Krystallisirtes Hanf- und Ricinuseiweiss zeigen, wie sich aus den mitgetheilten Analysen ergiebt, eine so nahe Uebereinstimmung in der Zusammensetzung, dass man beide für identische Materien ansehen muss, und wird diese Annahme durch die Gleichartigkeit der Krystallform, sowie durch das sonst gleichartige Verhalten zu Reagentien unterstützt; von dem krystallisirten Kürbiseiweiss scheint es jedoch verschieden zu sein, da dieses nach Grübler's Analysen[1]) über 2 pCt. C und 0,3 pCt. H, nach denen des Verf. 0,5 pCt. C mehr enthält, als das Produkt aus Hanf- und Ricinussamen:

	Krystallisirtes Eiweiss (aschefrei) aus			
	Kürbis-		Hanf-	Ricinussamen.
	n. Grübler.	Ritthausen.		
C	53,30	51,61	50,98	50,88
H	7,23	7,00	6,92	6,98
N	19,25	—	18,73	18,58
S	1,07	—	0,82	0,77
O	19,15	—	22,55	22,79

Bezüglich des Verhaltens zu Reagentien scheint mir besonderer Erwähnung werth, dass sich dieser Körper aus Hanf- und Ricinussamen in ziemlich concentrirtem Glycerin nach kurzer Zeit zu einer etwas opalisirenden Flüssigkeit vollständig auflöst und durch Verdünnung mit Wasser daraus nicht gefällt wird, vielmehr nur eine milchig trübe Lösung erzeugt; mit Glycerin durchtränkte Krystalle erscheinen unter dem Mikroskop anfänglich durchsichtig und in scharfen Contouren, verschwinden aber bald in Folge der Auflösung im Glycerin, und grössere Mengen damit übergossen und oft durchgeschüttelt lösen sich innerhalb weniger Stunden ohne Rückstand auf. Leicht löslich ist die Substanz auch in Wasser von gewöhn-

[1]) A. a. O.

licher Temperatur, wenn die in verdünnter Salzlösung abgeschiedenen Krystalle mit Wasser bis zur Entfernung der Salzlösung gewaschen werden.

VI. Ueber die Zusammensetzung des krystallisirten Eiweisses aus Kürbissamen.

Die soeben mitgetheilten Resultate der Analyse von krystallisirtem Eiweiss aus Hanf- und Ricinussamen erregten, da anzunehmen war, dass es identisch mit dem von Grübler untersuchten Kürbiseiweiss sei und dieselbe Zusammensetzung besitze, Zweifel in ihre Richtigkeit und in die Brauchbarkeit der von mir zu C- und H-Bestimmungen von Proteïnkörpern stets angewandten Verbrennungsmethode; ich sah mich deshalb veranlasst, C- und H-Bestimmungen auch von dieser Substanz, die mir Hr. Dr. Grübler als von ihm selbst dargestelltes Präparat gesandt hatte, auszuführen unter Anwendung verschiedener Verbrennungsmethoden, um über die Berechtigung oder Grundlosigkeit meiner Zweifel in's Klare zu kommen.

Grübler fand, wie schon angeführt, für das mittelst Kochsalzlösung dargestellte krystallisirte Kürbiseiweiss den Gehalt an C und H, berechnet auf aschefreie Substanz, 53,30 pCt. C, 7,23 pCt. H und fast genau dieselben Mengen bei allen übrigen Präparaten; er verbrannte die Substanz „gemischt mit chromsaurem Blei, lagerte zwischen Kupferoxyd ein und verbrannte bei vorgelegten Kupferspiralen, zuletzt unter Zuleiten eines Sauerstoffstromes."

Ich gebrauche zu C- und H-Bestimmungen stets den Glaser'schen Ofen, verbrenne in bekannter Weise im Schiffchen im Luft-, zuletzt Sauerstoffstrome, und wird die stets bei 125°—130° getrocknete Proteïnsubstanz mit ausgeglühtem fein gepulverten Tricalciumphosphat, oder Kupferoxyd oder 2—3 Grm. chromsaurem Blei gemischt und im letzteren Falle im Porcellanschiffchen verbrannt; die Länge der Schicht des gekörnten Kupferoxyds beträgt 33—36 Cm., die der vorzulegenden Rollen von Kupferdrahtnetz 13—15 Cm.; das die

Substanzmischung enthaltende Schiffchen wird, sobald das CuO bis zur dunklen Rothgluth erhitzt ist, bis auf 3 Cm. Abstand von diesem eingeschoben, hinter ihm, doch auch bis 3 Cm. Abstand, ein 5 Cm. langer Pfropf von platinirtem, mit feinem Platindraht umwickeltem Asbest, welcher nach dem Schliessen der Röhre sofort zum schwachen Glühen zu erhitzen ist. Die Erhitzung des Schiffchens geschieht mit der äussersten Vorsicht unter sehr langsam zunehmender Ausdehnung über alle Theile und sehr allmählicher Steigegerung der Temperatur, während der Luftstrom, ca. 60 Blasen pro Minute, darüber hinweggeht und die entstehenden flüchtigen Produkte fortführt; erst wenn die Entwicklung solcher unter den bezeichneten Umständen aufhört oder geringfügig erscheint, wird Sauerstoff zugeleitet, und die Erhitzung des Schiffchens, vom hinteren Ende anfangend, langsam bis zum sichtbaren Glühen gesteigert.

Die Resultate der Verbrennungen sind, wenn beim Erhitzen der Substanz mit Vorsicht verfahren wird, allezeit sehr befriedigend und genau, die Verbrennung ist eine vollständige, so dass niemals Produkte unverbrannt hindurchgehen oder graphitartiger, schwer verbrennlicher Kohlenstoff zurückbleibt oder auf dem CuO sich absetzt. Zum Beweis dafür kann ich auf die zahlreichen, von mir ausgeführten und veröffentlichten Analysen C-reicher Proteïnkörper: Glutenfibrin aus Weizen, Roggen, Mais, Gliadin aus Weizen und viele andere verweisen[1]), will hier noch einige C- und H-Bestimmungen, die ich zu verschiedener Zeit zur Prüfung des Verfahrens ausführte, erwähnen.

Milchcaseïn (bei 125° getrocknet):

0,2825 Grm. gaben CO_2 0,5453, H_2O 0,1752 (mit chromsaurem Blei gemischt verbrannt).

0,7091 „ „ 0,0173 Grm. Asche.

---

[1]) Z. B.:

	Glutenfibrin		Mucedin		
	v. Weizen,	Mais.	Weizen,	Roggen.	Eiweiss v. Kartoffeln.
C	54,31	54,69	54,11	53,67	53,77
H	7,18	7,51	6,90	6,95	7,30

0,2812 Grm. gaben CO_2 0,5421, H_2O 0,1798 (mit CuO gemischt verbrannt).
0,2812 „ „ „ 0,0052 Grm. Asche.

Dies ist procentisch:

			Aschefrei.	
C	52,29	52,27	53,60	53,58
H	6,89	7,10	7,06	7,24
Asche	2,44	1,85	—	—

Genau so wurde bisher die Zusammensetzung des Caseïns gefunden: 53,6 pCt. C und 7,1 pCt. H.

Rohrzucker (bei 100° getrocknet):

0,3549 Grm. gaben 0,5510 Grm. CO_2, 0,1982 Grm. H_2O; d. i. procentisch:

		Berechnet.
C	42,34	42,10
H	6,21	6,43

Es scheint unnöthig, die Zahl der Beispiele zu vermehren, da die Zuverlässigkeit des Verfahrens allseitig erprobt ist.

Die Verbrennung des krystallisirten Kürbiseiweisses ergab nun folgende Resultate:

0,2798 Grm. gaben CO_2 0,5257, H_2O 0,1759.
0,3371 „ „ „ 0,6357, „ 0,2111.

Dies ist procentisch:

			Aschefrei (n. Grübler 0,18 % Asche)	
C	51,24	51,43	51,33	51,52
H	6,99	7,00	7,00	7,01

Da Grübler jedoch mit chromsaurem Blei verbrannt hat, schien es erforderlich, dasselbe Verfahren anzuwenden. Ich führte diese Verbrennungen mit jedesmal stark und anhaltend geglühtem chromsauren Blei zunächst in üblicher Weise aus, doch wurden die 10 Mm. weiten Röhren so lang gewählt, dass sowohl in den hinteren Theil der Röhren, als auch vor die Mischung mit Bleichromat und reinem Chromat, durch Asbestpfropfen abgetrennte Schichten gekörnten Kupferoxyds eingeführt werden konnten; gemischt wurde stets in der Röhre mit dem bekannten Mischdraht so, dass 1 Cm. Bleisalz substanzfrei blieb. Nach beendeter Verbren-

nung wurde, indem man die Spitze des ausgezogenen Endes im übergestülpten Kautschuckschlauch abbrach, bei voller Gluth der Röhre Luft durchgeleitet; dem Kaliapparat war deshalb noch ein mit Kalistückchen gefülltes U-Rohr angeschlossen.

Für mehrere Verbrennungen änderte ich dies Verfahren in der Weise ab, dass ich in die in voller Gluth befindliche Röhre, wenn die Gasentwicklung aufgehört hatte, statt Luft zuerst Sauerstoff einleitete, so lange dieser noch absorbirt wurde, alsdann dies Gas durch Luft verdrängte. Zu diesen Versuchen nahm ich Röhren von 84—86 Cm. Länge, so dass die vordere Schicht CuO bis auf 12 Cm., die hintere 8 Cm. verlängert werden konnte. In den Resultaten wurde damit nichts geändert.

Die Resultate dieser Bestimmungen sind:

a) bei Verbrennung in gewöhnlicher Weise:

1) 0,3178 Grm. gaben CO_2 0,6028, H_2O 0,2151.
2) 0,3172 „ „ „ 0,5956, „ 0,2069.
3) 0,3001 „ „ „ 0,5714, „ 0,1913.

b) bei Verbrennung mit Einleiten von Sauerstoff:

4) 0,3007 Grm. gaben CO_2 0,5685, H_2O 0,1934.
5) 0,3250 „ „ „ 0,6181, „ 0,2049.

Dies ist procentisch:

	a.			b.	
	1.	2.	3.	4.	5.
C	51,73	51,37	51,93	51,56	51,86
H	7,52	7,27	7,08	7,11	7,006
	Aschefrei (0,18 % Asche).				
C	51,83	51,46	52,02	51,65	51,95
H	7,53	7,28	7,09	7,12	7,02

Diese C-Bestimmungen erscheinen nun in der That meist etwas höher, als die bei Verbrennung im Schiffchen im Luft- und Sauerstoffstrom, welche 51,33 und 51,52 pCt. ergaben, während die H-Bestimmungen nur wenig differiren, doch ist das Plus an C nicht die Folge vollständigerer Verbrennung, sondern ungenügender Reinheit des chromsauren Bleies, das von Kali-

lauge absorbirbare Gase entwickelte (s. die nachfolgende Mittheilung); aber abgesehen hiervon wurde bei keiner Verbrennung ein C-Gehalt von 53,30 pCt. und ein H-Gehalt von 7,23 pCt. gefunden, vielmehr Gehalte von 51,52 pCt. C und 7,01 pCt. H, um 1,8 pCt. C und 0,22 pCt. H niedriger, als Grübler sie fand. Dagegen stimmen die von mir erhaltenen Resultate mit Barbieri's Analysen von amorphem Kürbiseiweiss[1]), welche 1) für einmal aus Salzlösung gefällte, 2) für zweimal gefällte und 3) für nach des Verf. Methode der Auflösung und Fällung von Proteïnstoffen aus Pflanzensamen dargestellte Substanz ergaben:

	1.	2.	3.
C	51,36	51,88	51,31
H	7,58	7,51	7,49

nahezu überein, und entsprechen sie ebenso der ziemlich constant gemachten Beobachtung, dass die N-reichen Eiweisskörper weniger C enthalten, als die N-armen.

Die analytische Untersuchung des krystallisirten Kürbiseiweisses dürfte ich damit für erledigt halten; ich verzichte aber auch darauf, Gründe für die so beträchtliche Verschiedenheit der analytischen Ergebnisse ausfindig zu machen und bemerke nur, dass das von Grübler gesandte und dargestellte Präparat gut krystallisirt war und rein zu sein schien.

VII. Ueber das Verhalten des chromsauren Bleies bei Verbrennungen und zu Sauerstoff.

Verbrennungen mit chromsaurem Blei gaben nicht selten grössere Mengen an C als die erwarteten, oder als sich nach der vermutheten Zusammensetzung der verbrannten Substanz berechnen; dass dies einem Gehalt an organischer Substanz oder Kohlenstoff, oder auch anderen, in der hohen Hitze flüchtigen und von Kalilauge absorbirbaren Stoffen zuzuschreiben ist, kann nicht bezweifelt werden; selbst geschmolzenes chrom-

[1]) Dies. Journ. [2] 18, 114.

saures Blei scheint nicht immer ganz frei davon zu sein. Ein derartiges käufliches Präparat z. B. gab bei Verbrennungen von Leucin aus pflanzlichen Eiweisskörpern um mehrere Procente zu hohe Zahlen und darnach für sich allein, nachdem es im Tiegel stark geglüht war, in einer Verbrennungsröhre bis zum Schmelzen erhitzt reichliche Mengen CO_2 und eine beträchtliche Erhöhung des Gewichts eines mit einem U-förmigen Chlorcalciumrohr verbundenen Kaliapparates. Auch das zu den Verbrennungen von krystallisirtem Hanf- und Kürbiseiweiss von mir benutzte käufliche, aus geschmolzenem Chromat dargestellte Präparat erwies sich nicht frei davon; für sich, nachdem es in vorgeschriebener Weise andauernd stark geglüht worden war, in der Verbrennungsröhre bis zum Schmelzen erhitzt, trübte sich das vorgelegte Barytwasser und bildete sich eine ziemlich dicke Haut eines festen Körpers.

Dass Glühen der Gemenge davon mit organischen Substanzen bis zum Sintern der Masse nicht genügt, um allen Kohlenstoff zu oxydiren, davon überzeugte ich mich durch folgenden Versuch: 100 Grm. ausgeglühtes chromsaures Blei wurden mit 0,6 Grm. Proteïnsubstanz gemischt, dann in kleinen Antheilen von etwa 30 Grm. im Tiegel allmählich, bis es zu schmelzen begann, erhitzt, sämmtliche derartig erhitzte Portionen im Mörser zerrieben und gemischt, darauf nochmals in gleicher Weise geglüht und dann zusammen in einer Verbrennungsröhre unter Zuleiten von O-Gas bis zur Schmelzung geglüht, so lange dies absorbirt wurde. Die Verbrennungsprodukte wurden im Chlorcalciumrohr und Kaliapparat aufgefangen, und gab der Kaliapparat eine Gewichtszunahme von 0,026 Grm., entsprechend 0,0071 Grm. C.

Ferner wurde die zu zwei Verbrennungen (ohne Sauerstoffzuleitung) gebrauchte Quantität des Chromats für sich in einer Röhre im O-Strome stark, bis zum Schmelzen geglüht; der Kaliapparat zeigte hiernach eine Gewichtszunahme von 0,0067 Grm. = 0,00183 Grm. C, für die Masse zu einer Verbrennung demnach 0,0009 Grm. C, oder bei Anwendung von 0,250 Grm. Substanz zu einer Verbrennung 0,36 pCt. C.

Das Sauerstoffgas wird von dem glühenden chromsauren Blei anfangs so vollständig absorbirt und gebunden, dass nur ab und zu eine Gasblase durch die vorgelegten Apparate hindurchgeht und dauert die Absorption so lange, bis die Masse damit gesättigt ist; in den angegebenen Versuchen war jedesmal mehr als 1 Lit. O-Gas gebunden worden, aber auch ungebrauchtes geschmolzenes Chromat absorbirt nicht unerhebliche Quantitäten, und ersetzt sich dabei der Verlust während der Schmelzung. Zufolge dieses Verhaltens wird es nicht nur vollständig regenerirt, sondern auch gereinigt, insofern Reste kohlenstoffhaltiger Substanzen vollständig oxydirt und entfernt werden, und ist daher besonders tauglich zu C- und H-Bestimmungen in organischen Körpern; daher erscheint es empfehlenswerth, das hierzu zu verwendende chromsaure Blei in allen Fällen vor dem Gebrauch im O-Strome auszuglühen. Da ich seit längerer Zeit schon Verbrennungen von Eiweisskörpern im Schiffchen etc. gemischt mit etwas chromsaurem Blei ausführte, konnte ich durch die Wägungen des damit beschickten Schiffchens vor und nach der Verbrennung vielfach constatiren, dass das Gewicht desselben unverändert blieb — von der Zunahme durch entstandene Schwefelsäure und Aschenbestandtheile abgesehen —, oder auch, wenn nicht regenerirtes, sondern gewöhnliches geschmolzenes Chromat angewendet worden war, etwas zunahm, wie die folgenden Beispiele darthun:

Gewicht des mit chromsaur. Blei beschickten Schiffchens und Glases		
vor	nach d. Verbr.	Zunahme.
15,6814	15,6930	+ 0,0116
15,8819	15,8810	— 0,0009
19,9760	19,9820	+ 0,006
16,0911	16,0990	+ 0,0089
16,1902	16,1938	+ 0,0036
15,2471	15,2502	+ 0,0031
19,7226	19,7274	+ 0,0052
19,9817	19,9817	0
20,5469	20,5470	+ 0,0001

Ueber das Diformin des Glycerins;

von

P. van Romburgh.[1])

Von den Ameisensäureäthern des Glycerins war bislang nur das Monoformin: $C_3H_5\begin{cases}O(HCO)\\(OH)_2\end{cases}$ bekannt (Tollens und Henninger). Nach v. R. ist das Diformin in dem Rückstande, welcher bei Darstellung der Ameisensäure (nach Lorin) bleibt und vor der Weiterverarbeitung auf 140° erhitzt wurde, enthalten. Durch Schütteln mit Aether daraus extrahirt und der Destillation unter stark vermindertem Druck (20—30 Mm.) unterworfen, geht nahezu reines Diformin von der Zusammensetzung: $C_3H_5\begin{cases}O_2(HCO)_2\\OH\end{cases}$ zwischen 163° und 166° über; dasselbe ist ein farbloses, neutrales Liquidum von 1,304 spec. Gew. (bei 15°).

Unter gewöhnlichem Druck erhitzt, beginnt das Diformin sich gegen 175° zu zersetzen; als Hauptprodukt resultirt ameisensaures Allyl; daneben bilden sich Allylalkohol, Ameisensäure, Wasser und Kohlensäure (welcher wenig Kohlenoxyd beigemengt ist).

Wahrscheinlich entsteht das Diformin, nicht das Monoformin, vorübergehend bei Darstellung der Ameisensäure (aus Glycerin und Oxalsäure). Mit Wasser zersetzt sich jenes sehr leicht in Glycerin und Ameisensäure. Entwässerte Oxalsäure wird durch Erhitzen mit Diformin glatt in Kohlensäure und Ameisensäure zerlegt.

---

[1]) Auszug aus Compt. rend. 93, 847.

Ueber das Vorkommen von Allantoïn und Asparagin in jungen Baumblättern;

von

E. Schulze und J. Barbieri.

Zur Ausführung der im Folgenden beschriebenen Untersuchung veranlassten uns einige Angaben, welche J. Borodin in seiner interessanten Abhandlung: „Ueber die physiologische Rolle und die Verbreitung des Asparagins im Pflanzenreiche“ gemacht hat.[1]) Der genannte Forscher hat mittelst mikrochemischer Reactionen nachgewiesen, dass in den unter normalen Verhältnissen im Freien entwickelten Blattknospen vieler Holzgewächse Asparagin sich findet, theils in geringer, theils in reichlicher Menge, — dass ferner aber auch solche Gewächse, deren junge Triebe gewöhnlich kein Asparagin enthalten, zur Asparaginanhäufung zu bringen sind, indem man die mit Knospen besetzten Zweige vom Stamme abtrennt und sie in Wasser cultivirt; die Entfaltung der Knospen findet nun statt, während der Zufluss von Reservestoffen aus dem Stamme gehemmt ist, und unter diesen Umständen tritt Asparagin in denselben auf.[2])

Bekanntlich findet sich das Asparagin in vielen Keimpflanzen in bedeutender Menge, und es ist hier mit Bestimmtheit als ein Produkt der Eiweisszersetzung anzusehen.[3]) Man darf vermuthen, dass es in den Blattknospen der gleichen Quelle entstammt; diese Annahme ist denn auch von Borodin ausgesprochen und mit einer Reihe von Gründen gestützt worden.

In den Keimpflanzen treten neben Asparagin andere Amide (Glutamin, Leucin, Tyrosin u. s. w.) auf; es erschien uns wünschenswerth, zu prüfen, ob das Gleiche auch in den

---

[1]) Botanische Zeitung 1878, S. 802.

[2]) In Betreff der Erklärung, welche für diese Erscheinung zu geben ist, verweisen wir auf die Abhandlung Borodin's.

[3]) Die dafür sprechenden Gründe vgl. man bei Pfeffer, Handbuch der Pflanzenphysiologie Bd. 1, S. 292.

Blattknospen der Fall ist. Wir haben daher im Frühjahr 1879 einige Versuche mit Knospen der Birke (Betula alba), der Rosskastanie (Aesculus hippocastanum) und der gewöhnlichen, in Gärten und Anlagen als Zierbaum verbreiteten Platane (Platanus orientalis) angestellt.

Ueber die Art und Weise, in welcher wir das Untersuchungsmaterial behandelten, ist Folgendes zu bemerken: Die mit Knospen besetzten Zweige wurden im April von den Bäumen abgeschnitten; mit dem unteren Ende in Wasser gestellt und so bei Zimmertemperatur belassen, bis die aus den Knospen hervorbrechenden Sprossen kein Wachsthum mehr zeigten. Dann wurden diese Sprossen von den Zweigen abgetrennt und in einem geräumigen Trockenschranke bei mässiger Wärme ausgetrocknet.

Die aus diesem Material dargestellten Extracte lieferten, nachdem sie vom Eiweiss befreit und auf ein geringes Volum eingedunstet worden waren, in allen Fällen Krystalle, welche durch ihr Aussehen und ihr Verhalten[1]) sich als Asparagin zu erkennen gaben. Ein schönes Asparagin-Präparat erhielten wir aus den jungen Platanensprossen, von denen wir eine grössere Quantität verarbeiteten; Proben dieses Asparagins, welches zur Reinigung in die Kupferverbindung übergeführt und aus derselben vermittelst Schwefelwasserstoff wieder abgeschieden worden war, dienten zur Bestimmung des Krystallwasser- und des Stickstoffgehalts:

1,1905 Grm. Substanz verloren beim Trocknen 0,1430 Grm. = 12,01 % Wasser.

0,2500 Grm. gaben bei der Verbrennung mit Natronkalk 0,05626 Grm. NH_3 = 0,04630 Grm. N (vorgeschlagen wurde verdünnte Schwefelsäure; nach der Verbrennung wurde dieselbe mit Barytwasser zurücktitrirt).

	Gefunden.	Die Formel $C_4H_8N_2O_3 + H_2O$ verlangt:
H_2O	= 12,01	12,00
N	= 18,52	18,67

[1]) Charakteristisch für Asparagin ist u. a., dass es beim Kochen mit verdünnter Salzsäure Chlorammonium liefert, dass ferner nach dem Sättigen seiner wässrigen Lösung mit Kupferoxydhydrat eine sehr schwer lösliche hellblaue Kupferverbindung sich ausscheidet.

Die Kastanienknospen lieferten nur wenig Asparagin; ein mit verdünntem Weingeist dargestellter und durch Ausfällen mit Bleiessig gereinigter Extract lieferte aber, nachdem er bis zum Syrup eingedunstet worden war, neben Asparagin eine unkrystallinische Ausscheidung, welche sich unter dem Mikroskop als aus hyalinen Kugeln zusammengesetzt zeigte und im Aussehen dem ganz unreinen Leucin glich. Dieselbe wurde durch Abfiltriren auf einem Leinwandfilter und Abpressen zwischen Filtrirpapier von der Mutterlauge getrennt und sodann mehrmals aus ammoniakhaltigem Weingeist umkrystallisirt. Sie bildete nun nach dem Trocknen eine kreideweisse, von Wasser schwer benetzbare und in diesem Lösungsmittel in der Kälte nicht ganz leicht lösliche Masse, welche die Reactionen des Leucins gab. Beim Erhitzen im Röhrchen lieferte sie ein wolliges Sublimat, entwickelte in stärkerer Hitze den Geruch nach Amylamin und gab auch die Scherer'sche Leucinreaction. Ob diese Substanz aus Leucin allein oder aus einem Gemenge dieser Amidosäure mit Homologen bestand, konnten wir nicht entscheiden, da die davon gewonnene Menge zu gering war, um Analysen ausführen zu können.

Die im Vorigen mitgetheilten Versuchsresultate enthalten eine Bestätigung der von Borodin gemachten Angabe, dass in Blattknospen Asparagin auftritt; sie machen es ferner wahrscheinlich, dass neben demselben auch Amidosäuren der Leucinreihe sich bilden — ein Ergebniss, welches von vornherein zu erwarten war. Zu einem unerwarteten Resultat aber führte die weitere Untersuchung der jungen Platanensprossen; es fand sich in denselben neben Asparagin eine stickstoffreiche Substanz vor, welche sich als identisch mit einem Stoffwechselprodukt des thierischen Organismus, nämlich mit Allantoïn erwies.

Die Darstellungsweise dieser Substanz war einfach: Die lufttrocknen Platanensprossen wurden mit kochendem Wasser extrahirt, die Extracte mit Bleiessig versetzt, so lange noch ein Niederschlag entstand, die vom Bleiniederschlag ablaufenden Flüssigkeiten vermittelst Schwefelwasserstoff vom Blei befreit und dann bis auf ein geringes Volum eingedunstet.

Nach 12—24 Stunden krystallisirte die oben erwähnte Substanz aus, in der Regel gemengt mit Asparagin; doch fand sich das letztere hauptsächlich in den späteren Ausscheidungen vor, während die erste Krystallisation zuweilen fast frei davon war (namentlich dann, wenn die Extracte nicht zu stark eingedunstet worden waren). Die so erhaltenen Krystalle wurden abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und sodann durch Umkrystallisiren gereinigt. Eine Trennung des Asparagins von der anderen, weit schwerer löslichen Substanz liess sich z. Th. schon durch fractionirte Krystallisation erreichen, ferner auch dadurch, dass man das Asparagin in die, bekanntlich selbst in heissem Wasser sehr schwer lösliche Kupferverbindung verwandelte. Zu diesem Zwecke wurde das Krystallgemenge in heissem Wasser gelöst, die Lösung mit Kupferoxydhydrat gesättigt, das bald sich ausscheidende Asparaginkupfer abfiltrirt und mit heissem Wasser gewaschen. Das Filtrat lieferte, nachdem es vermittelst Schwefelwasserstoff vom gelösten Kupfer befreit worden war, nach dem Eindunsten auf ein geringes Volum Krystallisationen des dem Allantoïn gleichenden Stoffs, während die daneben noch vorhandene geringe Asparaginmenge in Lösung blieb. Ob das Asparagin vollständig entfernt worden war, liess sich leicht dadurch entscheiden, dass eine abgewogene Probe der zuvor über Schwefelsäure getrockneten Krystalle im Luftbade auf 100° erhitzt wurde; wenn keine Gewichtsabnahme mehr stattfand, so konnte kein Asparagin mehr vorhanden sein.[1])

Die so gewonnene Substanz krystallisirte in kleinen glänzenden Prismen, welche sich sehr schwer in kaltem, ziemlich leicht in kochendem Wasser, fast gar nicht in Alkohol lösten und kein Krystallwasser enthielten. Zwei in ihren Resultaten übereinstimmende Löslichkeitsbestimmungen, welche unter Befolgung der von V. Meyer[2]) gegebenen Vorschriften ausgeführt wurden, ergaben, dass 1 Thl. der Krystalle zur

[1]) Bekanntlich krystallisirt das Asparagin mit 12 % Krystallwasser, während die Allantoin-Krystalle wasserfrei sind.

[2]) Ber. Berl. chem. Ges. 8, 186.

Lösung 186 Thle. Wasser von 22° bedurfte.[1]) Von Alkalien werden die Krystalle leicht aufgenommen; auf Zusatz von Essigsäure scheiden sie sich anscheinend unverändert wieder aus der Lösung ab. Die Elementaranalyse der Krystalle lieferte folgende Resultate:

C- und H-Bestimmungen:

1) 0,2282 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd unter Vorlegung von metallischem Kupfer 0,2573 Grm. CO_2 und 0,0855 Grm. H_2O = 30,75 % C und 4,16 % H.

2) 0,2415 Grm. Subst. gaben 0,2697 Grm. CO_2 und 0,0900 Grm. H_2O = 30,46 % C und 4,14 % H.

3) 0,2430 Grm. Subst. gaben 0,2715 Grm. CO_2 und 0,1010 Grm. H_2O = 30,47 % C und 4,62 % H.

Da eine vierte Wasserstoffbestimmung, zu welcher 0,2435 Grm. Substanz angewendet worden, noch etwas weniger Wasserstoff ergab, als die unter 1. und 2. aufgeführten Bestimmungen, nämlich 4,06 %, so ist anzunehmen, dass die unter 3. aufgeführte Wasserstoffbestimmung mit einem Fehler behaftet ist, und wir haben sie daher aus der weiter unten folgenden Zusammenstellung weggelassen.

N-Bestimmungen:

1) 0,3000 Grm. Substanz gaben nach der Methode von Dumas 98,5 Ccm. N bei 20° und 723 Mm. Bar. = 0,10793 Grm. oder 35,69 % N.

Zwei weitere Bestimmungen wurden nach der Will-Varrentrapp'schen Methode ausgeführt, deren Anwendung in diesem Falle als ganz unbedenklich bezeichnet werden kann.[2]) Bei der Verbrennung wurde verdünnte Schwefelsäure vorgeschlagen; dieselbe wurde mit Barytwasser zurücktitrirt. Wir erhielten folgende Zahlen:

2) 0,201 Grm. Substanz gaben 0,08638 Grm. NH_3 = 0,07114 Grm. oder 35,40 % N.

3) 0,150 Grm. Substanz gaben 0,06466 Grm. NH_3 = 0,05325 Grm. oder 35,50 % N.

	Gefunden.					Das Allantoin $C_4H_6N_4O_3$ enthält:
	1.	2.	3.	4.	Mittel.	
C =	30,75	30,46	30,47	—	30,56	30,38
H =	4,16	4,14	—	4,06	4,12	3,80
N =	35,69	35,40	35,50	—	35,53	35,44
O =	—	—	—	—	—	30,38

[1]) Nach Gmelin's Handbuch der Chemie 5, 877, löst sich 1 Thl. Allantoin in 160 Thln. Wasser von 20°.

[2]) Auch Baeyer hat sich dieser Methode bedient, um den Stickstoffgehalt von Harnsäurederivaten zu bestimmen (man vergl. Ann. Chem. Pharm. 130, 163).

Aus dem Vorstehenden ergiebt sich, dass unsere Verbindung die Zusammensetzung des Allantoïns besitzt; dass sie mit letzterem auch im chemischen Verhalten übereinstimmt, können die nachfolgenden Mittheilungen lehren.

Charakteristisch für Allantoïn ist erstens sein Verhalten gegen Quecksilbersolutionen und gegen ammoniakalische Silberlösung. Seine wässrige Lösung giebt noch in starker Verdünnung mit salpetersaurem Quecksilberoxyd einen weissen flockigen Niederschlag, während sie durch Quecksilberchlorid nicht gefällt wird; versetzt man sie mit Silbernitrat und darauf mit Ammoniak, so scheidet sich ein weisser Niederschlag von Allantoinsilber ($= C_4H_5AgN_4O_3$) aus, welcher unter dem Mikroskop als aus schimmernden Kugeln zusammengesetzt erscheint. Genau das gleiche Verhalten zeigten unsere Krystalle. Ihre wässrige Lösung wurde nicht durch Sublimat, wohl aber durch salpetersaures Quecksilberoxyd gefällt; auf Zusatz von Silbernitrat und Ammoniak entstand ein weisser Niederschlag, welcher unter dem Mikroskop in Kugeln erschien. Derselbe wurde, nachdem er abfiltrirt und getrocknet war, zur Silberbestimmung benutzt:

1) 0,2850 Grm. Substanz gaben 0,1150 Grm. metallisches Silber.
2) 0,2520 „ „ „ 0,1025 „ „ „

	Gefunden.		Die Formel $C_4H_5AgN_4O_3$ verlangt:
	1.	2.	
Ag	40,35	40,68	40,75

Durch Bleizucker, Bleiessig und Phosphorwolframsäure wurde unsere Verbindung ebenso wenig gefällt, wie gewöhnliches Allantoïn. Mit bromirter Natronlauge entwickelte sie langsam Stickstoff.

0,150 Grm. Substanz gaben bei wiederholtem Durchschütteln mit dem genannten Reagens im Knop'schen Azotometer 20,5 Ccm. N bei 17° und 725 Mm. Bar. (= 0,02267 Grm. oder 15,1 % N).[1])

Ein ganz gleiches Verhalten zeigte das gewöhnliche Allantoin.

0,150 Grm. davon gaben bei gleicher Behandlung 21,2 Ccm. Gas bei 22° und 724 Mm. Bar. (= 0,02289 Grm. oder 15,3 % N).

[1]) Wir liessen die Einwirkung so lange fortdauern, bis nach dem Umschütteln keine merkliche Vergrösserung der Gasmenge mehr zu bemerken war.

Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure liefert Allantoïn nach den Untersuchungen von Baeyer[1]) Harnstoff und Hydantoin. Aus der in geeigneter Weise behandelten Zersetzungsflüssigkeit krystallisirt das letztere grösstentheils aus, während der Harnstoff in der Mutterlauge bleibt, gemengt mit einer unkrystallinischen Säure (welche wahrscheinlich Allantursäure ist). Als wir eine Portion unserer Krystalle im Wasserbade mit concentrirter Jodwasserstoffsäure erhitzten, bis keine weitere Einwirkung mehr stattzufinden schien, sodann die Zersetzungsflüssigkeit nach der von Baeyer gegebenen Vorschrift von dem in Freiheit gesetzten Jod und von der überschüssigen Jodwasserstoffsäure befreiten und hierauf auf ein geringes Volum eindunsteten, krystallisirte nach einiger Zeit in kleinen Nadeln ein Körper aus, dessen Eigenschaften den für das Hydantoïn gemachten Angaben entsprachen.[2]) Er schmolz bei 216°[3]), zersetzte sich in höherer Temperatur unter Entwicklung weisser Dämpfe und des Geruchs nach Blausäure, und löste sich leicht in heissem Wasser zu einer neutral reagirenden Flüssigkeit, welche mit Silbernitrat und Ammoniak einen weissen Niederschlag gab. Derselbe lieferte, nachdem er bei mässiger Wärme getrocknet worden war, beim Glühen 51,6 % Silber, während das Hydantoinsilber = $C_3H_3AgN_2O_2$ 52,2 % Ag enthält.

Die von diesem Produkte abgegossene Mutterlauge, welche den Harnstoff enthalten musste, gab auf Zusatz von Salpetersäure und von Oxalsäure krystallinische Niederschläge, welche im Aussehen mit den entsprechenden Harnstoffverbindungen übereinstimmten; insbesondere zeigte der durch Salpetersäure entstandene Niederschlag unter dem Mikroskop vollkommen die charakteristischen Formen des Harnstoffnitrats. Als wir den durch Oxalsäure entstandenen

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **130**, 163.

[2]) Derselbe wurde durch Behandlung mit Bleioxydhydrat (nach Baeyer's Vorschrift) und durch Umkrystallisiren gereinigt.

[3]) In der ersten Arbeit Baeyer's ist angegeben, dass Hydantoin bei ungefähr 206° schmelze; nach späteren Angaben findet jedoch bei 206° nur Erweichen statt, während der Schmelzpunkt bei 216° liegt (man vgl. Fehling, Handwörterbuch der Chemie Bd. III, S. 719).

Niederschlag durch Erwärmen mit Kalkmilch zersetzten, die Zersetzungsflüssigkeit vermittelst Kohlensäure vom überschüssigen Kalk befreiten, das Filtrat eindunsteten, den Rückstand in Weingeist lösten und die weingeistige Lösung verdunsteten, blieb ein Körper zurück, welcher die Eigenschaften des Harnstoffs zeigte. Er krystallisirte in dünnen Prismen, war leicht löslich in Wasser und Weingeist, schmolz bei 130° und wurde durch bromirte Natronlauge unter lebhafter Gasentwicklung zersetzt; seine wässrige Lösung gab mit salpetersaurem Quecksilberoxyd einen weissen Niederschlag.

Auch beim Erhitzen mit Barytwasser liefert das Allantoïn Harnstoff.[1]) Das gleiche Verhalten zeigte die aus den Platanensprossen von uns abgeschiedene Stickstoffverbindung. Als wir dieselbe ungefähr eine Viertelstunde lang mit Barytwasser kochten, die Flüssigkeit sodann zur Entfernung des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure behandelten und filtrirten, das Filtrat eindunsteten, den Rückstand in Weingeist aufnahmen, lieferte die so gewonnene Lösung Krystalle, welche in ihrem Habitus den gewöhnlichen Harnstoffkrystallen glichen und auch in ihren Reactionen (im Verhalten gegen Salpetersäure, Oxalsäure, unterbromigsaures Natrium und salpetersaures Quecksilberoxyd), sowie im Schmelzpunkt mit Harnstoff übereinstimmten. Beim Erhitzen im Glasröhrchen lieferten sie Biuret (nachgewiesen durch die Rothfärbung mit Natronlauge und Kupfersulfat). Als wir abgewogene Mengen der zuvor bei 100° getrockneten Krystalle in Wasser lösten, die Lösung nach Zusatz von etwas Kalilauge im Knop'schen Azotometer mit bromirter Natronlauge zusammenbrachten und die entwickelte Gasmenge bestimmten, erhielten wir folgende Zahlen:

1) 0,068 Grm. Substanz gaben 27,0 Ccm. Gas bei 16,5° und 728 Mm. Bar. = 23,92 Ccm. bei 0° und 760 Mm. Bar.

2) 0,0715 Grm. Substanz gaben 28,0 Ccm. Gas bei 16° und 730 Mm. Bar. = 24,94 Ccm. bei 0° und 760 Mm. Bar.

[1]) Daneben entstehen Parabansäure und Allantursäure, welche jedoch ebenso wie der Harnstoff bei weiterem Erhitzen zersetzt werden.

0,1 Grm. Substanz würde demnach im Mittel 35,0 Ccm. Gas bei 0° und 760 Mm. Bar. geliefert haben, während 0,1 Grm. reiner Harnstoff uns unter den gleichen Bedingungen im Durchschnitt 35,45 Ccm. N bei 0° und 760 Mm. Bar. lieferte.

Bei anhaltendem Erhitzen mit Barytwasser liefert das Allantoïn nach den Untersuchungen Baeyer's als Endprodukte Ammoniak, Kohlensäure, Oxalsäure und Hydantoïnsäure, indem die zuerst entstandenen Produkte (Harnstoff, Parabansäure u. s. w.) einer weiteren Zersetzung anheimfallen. Bei gleicher Behandlung entwickelte unsere Stickstoffverbindung langsam Ammoniak, während in der Flüssigkeit ein weisser Niederschlag sich ausschied. Nachdem das Erhitzen bis zum Aufhören der Ammoniakentwickelung fortgesetzt worden war, wurde dieser Niederschlag auf einem Filter gesammelt und näher untersucht. Er enthielt neben kohlensaurem Barium ein in Salzsäure lösliches, durch Ammoniak wieder fällbares Bariumsalz, dessen Säure (mittelst Schwefelsäure aus der Bariumverbindung abgeschieden) das Verhalten der Oxalsäure zeigte. Sie krystallisirte in prismatischen Krystallen, welche bei 100° ihr Krystallwasser verloren und sublimirte bei stärkerem Erhitzen; ihre wässrige Lösung gab mit Chlorcalcium einen weissen, in Essigsäure unlöslichen Niederschlag, mit Eisenvitriol eine hellgelbe Fällung. Zur weiteren Bestätigung können die Zahlen dienen, welche die Bariumbestimmung in dem über Schwefelsäure getrockneten Bariumsalze lieferte:

1) 0,4165 Grm. Substanz gaben 0,4022 Grm. $BaSO_4$ = 0,23649 Grm. oder 56,78 % Ba.

2) 0,4210 Grm. Substanz gaben 0,4072 Grm. $BaSO_4$ = 0,2394 Grm. oder 56,86 % Ba.

	Gefunden.		Die Formel $C_2BaO_4 + H_2O$ [1])
	1.	2.	verlangt:
Ba =	56,78	56,86	56,88

Als das Filtrat von dem oben erwähnten, aus Bariumcarbonat und Bariumoxalat bestehenden Niederschlage durch

[1]) Nach Gmelin's Handb. d. Chem., Suppl. S. 306 enthält das lufttrockne oxalsaure Barium ein Molekül Krystallwasser, welches erst bei 150° entweicht.

Kohlensäure vom Baryt befreit und dann eingedunstet wurde, blieb ein Rückstand, welcher ein in Wasser sehr leicht lösliches Bariumsalz enthielt. Durch Alkohol wurde dasselbe aus seiner Lösung in weissen Flocken gefällt, welche sich bald zu einer zähen, den Gefässwänden anhaftenden Masse zusammenballten (ein Verhalten, welches den für das hydantoïnsaure Barium gemachten Angaben entspricht). Bei der Zersetzung durch Schwefelsäure lieferte dieses Bariumsalz eine in Prismen krystallisirende Säure; die Quantität, in welcher wir dieselbe erhielten, war jedoch nicht gross genug, um eine Analyse ausführen zu können.

Dass unsere Stickstoffverbindung bei der Zersetzung Oxalsäure lieferte, liess sich in noch bequemerer Weise zeigen, indem eine Probe derselben bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung mit Kalilauge gekocht, die Zersetzungsflüssigkeit mit Essigsäure übersättigt und sodann mit Chlorcalcium versetzt wurde; es entstand ein weisser, feinpulveriger Niederschlag, welcher die Eigenschaften des oxalsauren Calciums besass (er war unlöslich in Essigsäure, löste sich leicht in Salzsäure, wurde aus dieser Lösung durch Ammoniak wieder gefällt und verwandelte sich beim Glühen ohne Verkohlung in Calciumcarbonat).

Die Resultate der im Vorstehenden beschriebenen Versuche zeigen, dass die aus den Platanensprossen von uns abgeschiedene Stickstoffverbindung im chemischen Verhalten mit Allantoïn übereinstimmt; das Gleiche gilt aber auch für die Krystallform. Aus einer Untersuchung, welche Herr Prof. P. Groth in Strassburg gemeinschaftlich mit Herrn Dr. Grünling auf unsere Bitte auszuführen die grosse Güte hatte, ergab sich, dass die Krystalle der genannten Verbindung in ihren Formen mit den von Dauber[1]) gemessenen Allantoïn-Krystallen vollständig übereinstimmten (ebenfalls mit einem Allantoin-Präparat unserer Sammlung, von welchem wir gleichzeitig eine Probe gesendet hatten). Der gefälligen brieflichen Mittheilung des Herrn Prof. Groth entnehmen wir noch folgende Einzelnheiten: Die Krystalle,

[1]) Ann. Chem. Pharm. 71, 63.

welche stets nur an einem Ende der Symmetrieaxe entwickelt waren, zeigten folgende Flächen (man vergl. die untenstehende Figur, welche ein vergrössertes Bild der Krystalle giebt):

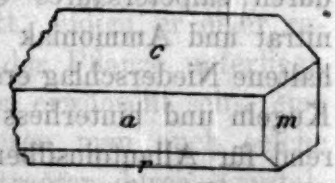
a = (100) $\infty P\infty$,
c = (001) oP, r = $(10\bar{1})$ $P\infty$,
m = (110) ∞P.

Obgleich die Messungen wegen der Unebenheit und Kleinheit der Flächen nur approximativ waren, so ergab sich doch eine recht gute Uebereinstimmung mit den von Dauber erhaltenen Resultaten, wie die folgenden Zahlen zeigen:

	Dr. Grünling.	Dauber.
$a : c$ =	86°52′	86°42′
$c : m$ =	88 29	88 13
$a : m$ =	57 12	57 16
$a : r$ =	48 50	49 8
$m : r$ =	44 22	44 10

Die Krystalle sind spaltbar nach r, wie auch Dauber angiebt. Die optische Axenebene ist die Symmetrie-Ebene; auf c tritt eine Axe ca. 60° (scheinbar) nach vorn geneigt, die zweite auf a fast genau normal aus.

Gestützt auf die im Vorigen gemachten Mittheilungen können wir die aus den Platanensprossen gewonnene stickstoffhaltige Substanz mit völliger Sicherheit für identisch mit Allantoïn erklären.



Bekanntlich findet sich das Allantoïn in der Allantoïsflüssigkeit der Kühe und im Harn saugender Kälber, bisweilen auch im Harn anderer Thiere und im menschlichen Harn, und lässt sich künstlich durch Oxydation der Harnsäure vermittelst Bleisuperoxyd darstellen. Die Thatsache, dass ein dem Harnstoff und der Harnsäure so nahe stehendes thierisches Stoffwechselprodukt auch im Pflanzenorganismus vorkommt, kann gewiss Interesse beanspruchen. Uebrigens würde diese Thatsache noch mehr auffallen müssen, wenn nicht in jüngster Zeit mehr Beispiele dafür bekannt geworden wären, dass Substanzen, welche man früher vorzugsweise als dem thierischen Organismus eigenthümlich zu

betrachten pflegte, auch in den Pflanzen sich finden. Wir wollen z. B. nur daran erinnern, dass nach den Untersuchungen von G. Salomon[1]), sowie von J. Reinke und H. Rodewald[2]) Xanthin, Hypoxanthin und Guanin im Pflanzenorganismus sich finden.

Wir haben den mit Allantoïn identischen Körper schon im Sommer 1879 aus Platanen erhalten, damals aber nur in so geringer Quantität, dass wir ihn nicht genauer untersuchen konnten. Erst im Sommer 1881 stellten wir ihn bei Verarbeitung einer grösseren Quantität von Platanensprossen in einer zur ausführlichen Untersuchung genügenden Menge dar. Alle in der früher beschriebenen Weise behandelten Platanensprossen, welche wir bis jetzt untersucht haben, lieferten uns Allantoïn, so dass wir diesen Stoff für einen constanten Bestandtheil solcher Sprossen ansehen können.

Auch im Extract aus jungen Platanenblättern, welche unter normalen Verhältnissen am Baume sich entwickelt hatten, lieferte uns Krystalle, welche durch ihr Verhalten sich als Allantoïn zu erkennen gaben. Sie lösten sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser; die wässrige Lösung wurde durch salpetersaures Quecksilberoxyd, sowie durch Silbernitrat und Ammoniak gefällt; der auf letzterem Wege erhaltene Niederschlag erschien unter dem Mikroskop in kleinen Kugeln und hinterliess beim Glühen 40,84 % Silber (während für Allantoinsilber die berechnete Menge 40,75 % beträgt). Die Quantität, in welcher wir diese Krystalle aus den jungen am Baum entwickelten Blättern erhielten, war jedoch eine procentig höchst geringe, und in einem zweiten Falle erhielten wir sogar keine Krystallisation, obwohl wir eine beträchtliche Menge von Blättern verarbeiteten.

Nicht unerheblich war dagegen die Allantoïn-Quantität, welche die an abgetrennten und in Wasser cultivirten Zweigen

[1]) Verhandlungen der physiolog. Gesellschaft in Berlin, Jahrg. 1880—81, No. 2 u. 3.

[2]) Untersuchungen aus dem botan. Laborat. in Göttingen. II. S. 47.

entwickelten Platanensprossen lieferten; diese Quantität schwankte bei den verschiedenen Portionen von 0,5 bis 1% der Trockensubstanz des Untersuchungsmaterials.[1]) Eine Quantität von 2 Kgrm. lufttrockner Platanensprossen, welche wir im Sommer 1881 verarbeiteten, lieferte uns 12—13 Grm. Allantoïn.

Es kann demnach keinem Zweifel unterliegen, dass durch die Art und Weise, in welcher wir die als Untersuchungsmaterial dienenden Platanensprossen sich entwickeln liessen, eine Anhäufung des Allantoïns bedingt wird. Dies könnte vielleicht dahin deuten, dass das Allantoïn ebenso wie das neben demselben auftretende Asparagin ein Produkt der Eiweisszersetzung ist; etwas ganz Bestimmtes lässt sich indessen über seine Entstehung bis jetzt nicht aussagen.

Ob das Vorkommen des Allantoïns im Pflanzenorganismus ein vereinzeltes, auf die Platanensprossen beschränktes ist, oder ob sich dieser Stoff auch in anderen Blattknospen, vielleicht auch in anderen Pflanzentheilen vorfindet, hoffen wir durch weitere Untersuchungen entscheiden zu können. Es ist vielleicht möglich, dass der genannte Stoff nur in vereinzelten Fällen sich in den Pflanzen anhäuft, sonst aber nur in sehr geringer Quantität auftritt, indem er einer raschen Umwandlung im Stoffwechsel der Pflanze unterliegt. Wenn dies der Fall ist, so müsste es erwünscht sein, eine Methode zu besitzen, vermittelst deren man auch solche Allantoïnmengen, welche aus den Extracten durch Krystallisation nicht mehr zu gewinnen sind, zur Abscheidung bringen kann. Da das Allantoïn sowohl durch salpetersaures Quecksilberoxyd, als auch durch Silbernitrat und Ammoniak fällbar ist, so liess sich von vornherein erwarten, dass vermittelst dieser Fällungsmittel das erwähnte Ziel zu erreichen sei. Dass dies in der That der Fall ist, lehrten uns einige Versuche, zu denen sich als geeignetes Object die Mutterlauge darbot, welche bei Verarbeitung der Platanenextracte

---

[1]) Der Gehalt solcher Sprossen an Gesammtstickstoff betrug 3,62 % (berechn. auf die Trockensubstanz).

auf Allantoïn nach dem Auskrystallisiren des letzteren schliesslich zurückblieb. Diese Mutterlauge, welche schon einige Monate lang gestanden hatte, und eine dicke, braune Flüssigkeit darstellte, wurde mit Wasser verdünnt und mit salpetersaurem Quecksilberoxyd versetzt, der so entstandene voluminöse Niederschlag abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Das vom Schwefelblei ablaufende Filtrat neutralisirten wir mit Ammoniak, dampften es auf ein geringes Volumen ein und versetzten es mit Silbernitrat. Ein sofort entstandener Niederschlag wurde beseitigt. Das Filtrat gab beim Zutröpfeln von Ammoniak einen neuen Niederschlag, welcher abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und mit Schwefelwasserstoff zerlegt wurde. Das vom Schwefelsilber ablaufende Filtrat lieferte, nachdem es unter Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak auf ein geringes Volumen verdunstet worden war, in Wasser schwer lösliche Krystalle, welche sich durch ihr Verhalten als Allantoïn zu erkennen gaben.

Zum Beschluss unserer Mittheilungen wollen wir noch erwähnen, dass wir es nicht für überflüssig hielten, die Platanensprossen auch auf Harnstoff zu untersuchen. Zu diesem Zwecke wurde eine Portion derselben mit Weingeist extrahirt, der Extract neutralisirt und im Wasserbade eingedunstet, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, die Lösung filtrirt, auf ein geringes Volumen eingedunstet und sodann mit concentrirter Salpetersäure versetzt. Es erfolgte aber auch bei längerem Stehen keine Ausscheidung von salpetersaurem Harnstoff. Ebenso wenig war eine solche zu bemerken, als die dickflüssige Mutterlauge vom Allantoïn mit Salpetersäure versetzt wurde.

Zürich, agriculturchem. Laboratorium des Polytechnikums, im December 1881.

Zur Kenntniss der Cholesterine;

von

Denselben.

Das Vorkommen von Cholesterin in Pflanzen ist bekanntlich zuerst von Beneke[1]) nachgewiesen worden; es gelang diesem Forscher im Jahre 1862, den genannten Stoff aus Erbsen abzuscheiden. Später wurde auch in anderen Samen und in anderen Pflanzentheilen Cholesterin aufgefunden; nach Hoppe-Seyler[2]) ist dasselbe wahrscheinlich ein constanter Bestandtheil entwicklungsfähiger pflanzlicher Zellen.

Man nahm früher an, dass zwischen dem aus Pflanzen und dem aus thierischen Substanzen gewonnenen Cholesterin keine Verschiedenheit bestehe. Vor einigen Jahren fand jedoch O. Hesse[3]), dass eine aus Calabarbohnen von ihm abgeschiedene cholesterinartige Substanz mit gewöhnlichem Cholesterin nicht identisch sei; denn dieselbe schmolz bei 132°—133°, also um 12°—13° niedriger, als das gewöhnliche Cholesterin, und stimmte auch mit letzterem im Drehungsvermögen nicht ganz überein. Hesse bezeichnet diese Substanz als Phytosterin. Die bei der Analyse derselben erhaltenen Zahlen passten auf die Formel $C_{26}H_{44}O$, welche für das gewöhnliche Cholesterin angenommen ist. Hesse hält es jedoch für richtiger, dem letzteren die Formel $C_{25}H_{42}O$ beizulegen; er erklärt demgemäss das Phytosterin für das nächsthöhere Homologe des Cholesterins.

Verschieden vom gewöhnlichen Cholesterin ist nach den Untersuchungen von J. Reinke und H. Rodewald[4]) auch ein im Protoplasma von Aethalium septicum vorkommendes Glied dieser Stoffgruppe. Dasselbe schmilzt bei 134°—134,5°; bei Bestimmung seines Drehungsvermögens wurde $[\alpha]_D = -27{,}24°$ bis $-28{,}88°$ gefun-

[1]) Ann. Chem. Pharm. **122**, 249.
[2]) Handb. d. physiol. u. pathol. chem. Analyse, 4. Aufl., S. 110.
[3]) Ann. Chem. Pharm. **192**, 175.
[4]) Das. **207**, 229.

den[1]); ferner stimmte der Benzoësäure-Ester in seinem Aussehen nicht mit demjenigen des gewöhnlichen Cholesterins überein. Die Entdecker bezeichnen diesen Stoff als Paracholesterin; sie erklären im Gegensatz zu Hesse, bis auf Weiteres an der Annahme einer Isomerie der Cholesterine festhalten zu wollen.

Bei Untersuchung der Samen und Keimlinge der gelben Lupine (Lupinus luteus) fanden wir, dass dieselben einen nicht unbeträchtlichen Cholesteringehalt besitzen; und zwar liess sich das Cholesterin in allen Theilen der etiolirten Keimlinge nachweisen, nicht nur in den Cotyledonen, sondern auch im hypocotylen Glied und in der Wurzel, sowie in den verkümmerten Blättchen, welche an solchen Keimlingen sich entwickeln.[2]) Wir hielten es für der Mühe werth, dasselbe genauer zu untersuchen und zu prüfen, ob es ebenso wie die von Hesse, sowie von Reinke und Rodewald untersuchten Substanzen vom gewöhnlichen Cholesterin verschieden sei.

Die Gewinnungsweise war einfach. Die fein zerriebenen Lupinensamen und Lupinenkeimlinge[3]) wurden mit Aether extrahirt, die Extracte der Destillation unterworfen, der Rückstand einige Stunden lang mit weingeistiger Kalilauge am Rückflusskühler gekocht. Die so erhaltene Lösung wurde eingedunstet, der Rückstand mit Wasser angerührt und in einem Stöpselcylinder mit Aether durchgeschüttelt. Nachdem die ätherische Schicht sich geklärt hatte, wurde sie abgehebert, die rückständige wässrige Lösung noch einige Male in der gleichen Weise behandelt. Die vereinigten ätherischen Lösungen unterwarfen wir der Destillation; der Rückstand wurde in einer möglichst geringen Menge von heissem Weingeist gelöst. Beim Erkalten krystallisirte das

[1]) In Lösungen verschiedener Concentration; als Lösungsmittel diente Chloroform.

[2]) Doch schienen diese Blättchen nur eine sehr geringe Menge davon zu enthalten.

[3]) Diese Keimlinge waren in grossen, mit reinem Flusssand gefüllten Kästen gezogen worden und ungefähr $2^1/_2$ Wochen alt; sie wurden vor der Untersuchung bei gelinder Wärme getrocknet.

Cholesterin aus. Die Krystalle wurden auf einem Filter gesammelt, mit etwas kaltem Weingeist gewaschen, sodann zwischen Fliesspapier abgepresst und an der Luft getrocknet.

Für die weitere Untersuchung wurde das aus den Samen erhaltene Produkt mit dem aus den Cotyledonen der Keimlinge gewonnenen vereinigt, da beide im Verhalten keine wesentliche Verschiedenheit zeigten; das aus den übrigen Theilen der Keimlinge dargestellte wurde dagegen getrennt untersucht. Wir bemühten uns nun zunächst, reine Substanzen zu gewinnen; ehe wir den dazu eingeschlagenen Weg darlegen, sind einige Vorbemerkungen zu machen.

Gesetzt auch, dass in dem nach der Verseifung noch in Aether löslichen Antheil des Aetherextract-Rückstandes neben Cholesterin keine anderen Substanzen vorkommen, welche gleichfalls in kaltem Weingeist schwer löslich sind[1]), so ist es doch noch nicht sicher, dass man nach dem zur Abscheidung der Cholesterine aus dem Rohmaterial von uns benutzten Verfahren chemisch einfache Substanzen erhält; denn es können mehrere Cholesterine neben einander vorkommen, und da dieselben — soweit bis jetzt bekannt ist — sämmtlich sehr schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Weingeist sind, so ist keine Aussicht vorhanden, dass man sie durch fractionirte Krystallisation aus diesem Lösungsmittel von einander trennen kann. So war es uns z. B. ganz unmöglich, das Gemenge von gewöhnlichem Cholesterin und Isocholesterin, welches wir aus dem Wollfett

[1]) Dass solche Substanzen vorhanden sein können, ergiebt sich aus den späteren Mittheilungen; es geht aber auch schon aus früheren Untersuchungen hervor. Nach König und Kiesow (Landw. Versuchsstat. Bd. 17, S. 1) enthält der Aetherextract aus manchen Pflanzen wachsartige Stoffe; die bei der Verseifung mit alkoholischer Kalilauge aus denselben abgeschiedenen Alkohole gehen bei Behandlung der verseiften Masse mit Aether wie das Cholesterin in die ätherische Lösung über; falls dieselben in kaltem Alkohol schwer löslich sind, so müssen sie sich den in der oben beschriebenen Weise gewonnenen Cholesterinkrystallen beimengen. Man wird eine solche Beimengung in der Regel schon an dem Aussehen des Cholesterins erkennen können.

erhielten, auf dem angegebenen Wege zu zerlegen. Dagegen gelang es uns, die durch Zusammenschmelzen der genannten Substanzen mit Benzoësäure-Anhydrid dargestellten Benzoësäureäther von einander zu trennen. Als wir nämlich die ätherische Lösung derselben langsam verdunsten liessen, schied sich die Benzoësäureverbindung des gewöhnlichen Cholesterins in kleinen dicken Tafeln, diejenige des Isocholesterins in feinen Nadeln aus. Die letzteren liessen sich von den Tafeln abschlämmen. Durch Wiederholung dieser Operation und durch mehrfaches Umkrystallisiren gelang es, beide Aether rein zu erhalten.[1])

Es erschien uns zweckmässig, dieses Verfahren auch auf die Cholesterine der Lupinen anzuwenden — um so mehr, als dasselbe auch geeignet ist, jene Stoffe von Beimengungen zu befreien. Denn die Benzoësäureäther der Cholesterine sind in kochendem Weingeist und in kochendem Aceton nur schwierig löslich und bedürfen auch ziemlich grosser Mengen von kaltem Aether zur Lösung; sie lassen sich daher durch geeignete Behandlung mit den genannten Lösungsmitteln, sowie durch Umkrystallisiren aus denselben von allen leichter löslichen Beimengungen befreien.

Wir theilen in Folgendem zuerst das Ergebniss mit, welches wir bei dem aus den Samen und den Cotyledonen abgeschiedenen Produkt erhielten. Dasselbe wurde mit ungefähr dem gleichen Gewicht Benzoësäureanhydrid 36 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohre auf 180° bis 200° erhitzt, das Produkt unter Zusatz von etwas Weingeist zerrieben, sodann mit Weingeist ausgekocht, nach dem Erkalten auf ein Filter gebracht und mit Weingeist ausgewaschen. Die rückständige Masse lösten wir in Aether und überliessen die Lösung der langsamen Verdunstung. Es gelang uns auch bei wiederholten Versuchen nicht, auf diesem Wege Krystalle zu erhalten, welche denjenigen des aus gewöhnlichem Cholesterin dargestellten Benzoësäureäthers glichen; wir erhielten nur dünne glänzende Blättchen, welche unter dem Mikroskop als recht-

[1]) Dies. Journ. [2] 7, 163.

winklige Täfelchen (meist doppelt so lang als breit) erschienen. Soweit wir es zu unterscheiden vermochten, war nur diese eine Art von Krystallen vorhanden. Wir sammelten dieselben auf einem Filter, wuschen sie mit etwas kaltem Aether und krystallisirten sie noch zweimal aus Aether um; dann zerlegten wir sie durch Erhitzen mit weingeistiger Kalilösung. Das daraus abgeschiedene Cholesterin wurde aus Alkohol umkrystallisirt. Dasselbe zeigte folgende Eigenschaften: Es war schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Weingeist, und krystallisirte aus diesem Lösungsmittel ähnlich dem gewöhnlichen Cholesterin, in dünnen glänzenden Blättchen. Dieselben enthielten Krystallwasser, welches bei 100° entwich; sie verwitterten aber auch schon beim Liegen an trockner Luft. Die entwässerte Substanz schmolz bei 136° bis 137°.[1]) Wenn eine Probe der Krystalle in Chloroform gelöst und die Lösung in einem kleinen Stöpselcylinder mit dem gleichen Volumen Schwefelsäure durchgeschüttelt wurde, so nahm die letztere schön grüne Fluorescenz an, während die Chloroformschicht sich gelbbraun färbte; diese Färbung ging bei Luftzutritt langsam (schneller nach dem Ausgiessen der Flüssigkeit in eine Porzellanschale) in Roth, dann in Violett und Blau über; schliesslich trat Entfärbung ein. Die gleiche Farbenreaction giebt bekanntlich das gewöhnliche Cholesterin.[2]) Mit Eisenchlorid-haltiger Salzsäure auf einem Porzellantiegeldeckel vorsichtig bis zum Verdunsten der Flüssigkeit erhitzt, nahmen die Krystalle unserer Verbindung, ebenso wie diejenigen des gewöhnlichen Cholesterins eine violette Färbung an.

Das Drehungsvermögen unseres Präparates bestimmten

[1]) Den gleichen Schmelzpunkt besass das von Beneke aus Erbsen abgeschiedene Cholesterin.

[2]) Es wird gewöhnlich angegeben, dass die Lösung des gewöhnlichen Cholesterins in Chloroform beim Durchschütteln mit Schwefelsäure sofort eine purpur- oder kirschrothe Färbung annimmt. Durch Versuche, welche mit reinstem Cholesterin aus Wollfett und Gallensteinen angestellt wurden, haben wir uns aber überzeugt, dass bei beschränktem Luftzutritt und bei Anwendung von reiner concentrirter Schwefelsäure die Färbung anfangs eine gelbbraune ist.

wir in einem Soleil-Ventzke'schen Polarisationsapparat. Eine Lösung in Chloroform, welche in 50 Ccm. 2,792 Grm. wasserfreie Substanz enthielt, drehte in 200 Mm. langer Röhre 11,75° nach links; demnach ist $[\alpha]D = -36{,}4$.[1])

Wie sich aus den vorstehenden Mittheilungen ergiebt, unterscheidet sich unsere Substanz vom gewöhnlichen Cholesterin hauptsächlich in zwei Punkten; sie schmilzt um 8° bis 9° niedriger als das letztere, und ihr Benzoësäureäther hat ein abweichendes Aussehen. Insbesondere mit Rücksicht auf den ersteren Umstand glauben wir sie für verschieden von jenem Körper erklären zu müssen. Nur dann würde diese Schlussfolgerung nicht als berechtigt erscheinen, wenn unser Präparat durch isomere oder homologe Körper verunreinigtes und dadurch in seinem Schmelzpunkt erniedrigtes gewöhnliches Cholesterin gewesen sein könnte.[2]) Gegen eine derartige Annahme spricht aber der Umstand, dass wir beim Verdunsten der ätherischen Lösung des Benzoësäureäthers nicht Krystalle zu erhalten vermochten, welche im Aussehen mit dem Benzoësäureäther des genannten Cholesterins übereinstimmten.[3])

Für die Verschiedenheit unseres Präparates vom letzteren Körper spricht noch das Resultat einer zufällig von uns gemachten Beobachtung. Als wir eine Probe des genannten Präparates mit gewöhnlichem Cholesterin mengten und das Gemenge in heissem Weingeist auflösten, so krystallisirten beim Erkalten die gelösten Substanzen nicht in ihren gewöhnlichen Formen, sondern es schied sich ein Haufwerk kleiner Nadeln aus, welches mit blossem Auge betrachtet, nicht deutlich krystallinisch erschien. Da mehrere Versuche das gleiche Resultat ergaben, so können wir das-

[1]) Berechn. nach Tollens (Ber. Berl. chem. Ges. 9, 487 u. 616).

[2]) Wie wir früher gefunden haben, wird der Schmelzpunkt des gewöhnlichen Cholesterins durch Beimischung von Isocholesterin erniedrigt. Ein Gemenge von gewöhnlichem Cholesterin und Isocholesterin kann aber die oben beschriebene Substanz keinenfalls gewesen sein: denn ein solches Gemenge krystallisirt nicht in Blättern.

[3]) Doch wollen wir auf diesen Umstand kein sehr grosses Gewicht legen, so lange nicht durch krystallographische Untersuchung eine Verschiedenheit der betreffenden Krystalle sicher nachgewiesen ist.

selbe nicht als ein zufälliges betrachten. Eine solche Aenderung im Aussehen der Krystalle könnte aber doch wohl nicht eingetreten sein, wenn unser Präparat (welches für sich allein ebenso wie das gewöhnliche Cholesterin stets in glänzenden Blättern krystallisirt) nichts anderes gewesen wäre als durch geringe Mengen eines isomeren Körpers verunreinigtes gewöhnliches Cholesterin.[1])

Vergleichen wir die Eigenschaften unseres Präparates mit denjenigen des Paracholesterins und des Phytosterins, so ergeben sich Unterschiede im Schmelzpunkt und im Drehungsvermögen, welche jedoch nicht gerade als sehr bedeutend bezeichnet werden können. Trotz dieser Unterschiede möchten wir nicht mit Bestimmtheit behaupten, dass die von uns untersuchte Substanz weder Paracholesterin noch Phytosterin war; die Gründe dafür werden noch später angegeben werden.

In derselben Weise wie das aus den Samen und den Cotyledonen dargestellte Cholesterinpräparat, wurde auch das aus der Wurzel und dem hypocotylen Glied der Keimlinge erhaltene behandelt. Wir verwandelten dasselbe durch Zusammenschmelzen mit Benzoësäureanhydrid in den Benzoësäureäther, und liessen denselben aus Aether krystallisiren. Wir erhielten ihn so in dünnen glänzenden Blättchen. Die Krystalle weren denjenigen des aus dem anderen Cholesterinpräparat erhaltenen Benzoësäureäthers sehr ähnlich, und wir erwarteten daher, dass auch das daraus abgeschiedene Cholesterin in seinen Eigenschaften mit jenem Präparat übereinstimmen würde. Dies war aber keineswegs der Fall; denn dasselbe schmolz erst bei 158°—159°, also um 22° höher, als das Cholesterin der Cotyledonen. Auch war das Drehungsvermögen ein anderes; eine Lösung in Chloroform, welche

[1]) Zu erwähnen ist noch, dass der Schmelzpunkt des obigen Gemenges ungefähr in der Mitte zwischen den Schmelzpunkten der beiden im Gemenge vorhandenen Cholesterine lag, dass ferner bei Vermengung von gewöhnlichem Cholesterin mit dem später beschriebenen, aus den wachsenden Theilen der Keimlinge abgeschiedenen Glied der Cholesteringruppe eine Aenderung im Aussehen der Krystalle nicht zu bemerken war.

in 20 Ccm. 1,0181 Grm. wasserfreie Substanz enthielt, drehte im Soleil-Ventzke'schen Apparat in 200 Mm. langer Röhre 15,5° nach links; daraus berechnet sich $[\alpha]D = -49{,}6$. Mit Chloroform und Schwefelsäure gaben die Krystalle eine intensive Farbenreaction, welche mit derjenigen des vorher beschriebenen Präparates, sowie des gewöhnlichen Cholesterins übereinstimmte. Die Analyse lieferte folgende Resultate:

1. Wasserbestimmung: 0,373 Grm. der lufttrocknen Krystalle verloren beim Trocknen bei 100°—105° 0,0170 Grm. = 4,6 % H_2O (die Formel $C_{26}H_{44}O + H_2O$ verlangt 4,62 % H_2O.

2. C- und H-Bestimmung: 0,2030 Grm. wasserfreie Substanz lieferten bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei 0,6227 Grm. CO_2 und 0,2160 Grm. H_2O.

	Berechnet für			
	$C_{24}H_{40}O$.	$C_{25}H_{42}O$.	$C_{26}H_{44}O$.	Gefunden.
C =	83,72	83,80	83,87	83,66
H =	11,63	11,73	11,83	11,82
O =	4,65	4,47	4,30	—

Die Resultate der Analyse stimmen, wie man sieht, mit den der Formel $C_{26}H_{44}O$ entsprechenden Zahlen annähernd überein, würden aber wohl noch besser auf eine der beiden C-ärmeren Formeln passen. Die Differenzen zwischen den, diesen drei Formeln entsprechenden C- und H-Procenten sind so gering, dass die Elementaranalyse keine Entscheidung darüber zu geben vermag, welche Formel die richtige ist.

Dass die im Vorigen von uns beschriebene Substanz weder mit gewöhnlichem Cholesterin, noch mit Paracholesterin und Phytosterin identisch sein kann, lässt sich mit Rücksicht auf die bedeutenden Unterschiede in den Schmelzpunkten mit Sicherheit behaupten; wir wollen dieselbe daher auch mit einem besonderen Namen belegen und sie bis auf Weiteres als Caulosterin[1]) bezeichnen.

Wenn wir nun aber die Frage aufwerfen, ob die beiden von uns untersuchten Cholesterinpräparate chemisch ein-

[1]) Weil sie im Stengel (caulis, griech. καυλος) der Keimlinge vorkommt.

fache Substanzen gewesen sind, so lässt sich darauf eine bejahende Antwort nicht unbedingt geben. Es ist ja nicht sicher, dass von diesen beiden Cholesterinen das eine ausschliesslich in den Cotyledonen, das andere ausschliesslich in den übrigen Pflanzentheilen sich vorfand; für wahrscheinlicher muss a priori die Annahme erklärt werden, dass dieselben innerhalb der Pflanze bis zu einem gewissen Grade gemengt waren, — dass ein wenig Caulosterin auch in den Cotyledonen, ein wenig von dem Cholesterin der letzteren auch in den wachsenden Theilen der Keimlinge sich vorfand. Vielleicht waren diese Beimengungen so gering, dass sie durch das von uns angewendete Reinigungsverfahren (Ueberführung der Cholesterine in die Benzoësäureäther und Umkrystallisiren der letzteren) entfernt worden sind. Vollständige Sicherheit lässt sich aber dafür nicht geben — um so weniger, als ja im Aussehen und im Verhalten der beiden Aether keine Verschiedenheit zu bemerken war. Es ist daher nicht als unmöglich zu bezeichnen, dass jedes der beiden von uns untersuchten Cholesterine noch durch eine geringe Menge des neben ihm in den Keimlingen vorkommenden isomeren oder homologen Körpers verunreinigt war, — dass wir demnach für Schmelzpunkt und Drehungsvermögen der genannten Substanzen etwas andere Zahlen gefunden haben würden, wenn es uns möglich gewesen wäre, unsere Präparate einer noch weiter gehenden Reinigung zu unterwerfen.

Bei dieser Sachlage lässt sich aber offenbar auch nicht mit Sicherheit behaupten, dass das aus den Cotyledonen von uns abgeschiedene Cholesterin eine vom Paracholesterin oder vom Phytosterin ganz verschiedene Substanz war. Es wäre ja z. B. möglich, dass die Verschiedenheit, welche unser Präparat im Drehungsvermögen vom Paracholesterin zeigte, nur dadurch bedingt wurde, dass ihm noch etwas von dem stärker drehenden Caulosterin beigemengt war.

Die aus unserer Untersuchung abgeleitete Schlussfolgerung, dass in den Lupinenkeimlingen zwei von einander verschiedene Cholesterine vorkommen, erleidet natürlich durch die im Vorigen besprochenen Umstände keine Einschränkung.

Wenn wir die im Vorigen mitgetheilten Thatsachen mit den Resultaten früherer Untersuchungen zusammenstellen, so ergiebt sich, dass bis jetzt fünf Glieder der Cholesteringruppe als selbständige Körper beschrieben worden sind, nämlich die folgenden:

1) gewöhnliches Cholesterin, bei 145°—146° schmelzend,
2) Phytosterin, bei 132°—133° schmelzend,
3) Paracholesterin, bei 134°—134,5° „
4) Caulosterin, bei 158°—159° „

} links drehend,

5) Isocholesterin, bei 138°—138,5° „ rechts drehend.

Wenn man die Frage stellt, ob die im Vorstehenden aufgezählten Substanzen als chemisch einfache Körper betrachtet werden können, so lässt sich eine bejahende Antwort wohl am zuversichtlichsten für das gewöhnliche Cholesterin geben. Den Beweis dafür liefert schon die Thatsache, dass man aus verschiedenartigem Material (Gallensteinen, Gehirn, Wollfett u. s. w.) Präparate dieses Körpers erhalten hat, welche im Schmelzpunkt und in ihren sonstigen Eigenschaften mit einander übereinstimmten. Ein weiterer Beweis liegt in den Eigenschaften des zugehörigen Benzoësäureäthers. Bei langsamem Verdunsten seiner ätherischen Lösung krystallisirt derselbe, wie schon früher angegeben wurde, in kleinen dicken, wohl ausgebildeten Tafeln. Ueber die einheitliche Natur dieser Krystalle kann kaum ein Zweifel obwalten. Man kann diese Verbindung, wie früher von uns gezeigt worden ist, zur Reindarstellung des gewöhnlichen Cholesterins und zur Trennung desselben von isomeren Körpern benutzen. Eine auf solche Weise gereinigte Probe des Cholesterins aus Wollfett schmolz bei 146°. Den gleichen Schmelzpunkt fanden wir für eine in derselben Weise behandelte Cholesterinprobe aus Gallensteinen.

Um die Frage zu entscheiden, ob das aus dem Wollfett von uns abgeschiedene Isocholesterin ein chemisch einfacher Körper oder ein Gemisch von mehreren, in ihren Eigenschaften einander ähnlichen Isomeren sei, haben wir schon vor längerer Zeit einige Versuche angestellt, zu

denen wir als Material das Gemenge von Cholesterin und Isocholesterin benutzten, welches wir bei Zerlegung einer grösseren Quantität von Wollfett[1]) erhielten. Dieses Gemenge wurde durch Zusammenschmelzen mit Benzoësäureanhydrid in den Benzoësäureäther verwandelt. Wir brachten die letzteren in einen Kolben, gossen Aether in solcher Menge auf, dass nur ein Theil des Kolbeninhalts gelöst werden konnte, ersetzten die so entstandene ätherische Lösung nach einiger Zeit durch frischen Aether und fuhren damit fort, bis das ganze Quantum der Benzoësäureäther in Lösung gegangen war. Die so erhaltenen ätherischen Lösungen theilten wir in zwei Portionen (a und b); Portion a enthielt den zuerst in Lösung gegangenen Antheil der Substanz, Portion b dagegen denjenigen, welcher sich zuletzt gelöst hatte. Jede dieser Portionen wurde nun für sich auf Isocholesterin verarbeitet. Zu diesem Zweck liessen wir die ätherischen Lösungen langsam verdunsten, trennten die ausgeschiedenen nadelförmigen Krystalle des Benzoësäure-Isocholesteryläthers durch Schlämmen von den tafelförmigen Krystallen, in welchen die Benzoylverbindung des gewöhnlichen Cholesterins sich ausgeschieden hatte, und reinigten die ersteren durch mehrfaches Umkrystallisiren, anfangs aus Aether (worin sie schwerer löslich sind, als die entsprechende Cholesterylverbindung), später aus einem Gemisch von Aether und Aceton. Sodann zerlegten wir sie durch Erhitzen mit weingeistiger Kalilauge. Die so gewonnenen zwei Isocholesterinpräparate (welche in ihrem Aeusseren gar keine Verschiedenheit von einander zeigten) wurden auf ihren Schmelzpunkt und ihr Drehungsvermögen untersucht. Es ergaben sich folgende Resultate:

1) Das aus Portion a dargestellte Präparat schmolz bei 137°. Eine ätherische Lösung, welche in 100 Ccm. 7,344 Grm. Substanz enthielt, drehte im Soleil-Ventzke'schen

[1]) Dasselbe war gewonnen aus sogenannter pechschweissiger Schafwolle, welche sehr fettreich ist. Die bei Untersuchung dieser Wolle erhaltenen Resultate haben wir im Journ. f. Landw. (1879, S. 125) veröffentlicht, und bei dieser Gelegenheit auch die Resultate der oben besprochenen Versuche schon erwähnt.

Polarisationsapparat in 200 Mm. langer Schicht 25,5° nach rechts; daraus berechnet sich $[\alpha] D = + 60{,}0°$.

2) Das aus Portion b gewonnene Isocholesterinpräparat schmolz bei 138°. Eine ätherische Lösung, welche in 100 Ccm. 6,435 Grm. Substanz enthielt, drehte in 200 Mm. langer Schicht 22° nach rechts; demnach ist $[\alpha] D = + 59{,}1°$.

Aus den Resultaten dieser Versuche ist zu schliessen, dass der von uns als Isocholesterin bezeichnete Körper nicht ein Gemenge von zwei oder mehreren Isomeren oder Homologen sein kann. Anderenfalls hätten doch wohl die durch fractionirte Krystallisation getrennten Portionen des nadelförmigen Benzoësäureäthers bei der Zerlegung Substanzen liefern müssen, die im Verhalten stärker differirten.

Was die aus Pflanzen abgeschiedenen Cholesterine betrifft, so lässt sich für diese jedenfalls nicht mit gleicher Sicherheit wie für das gewöhnliche Cholesterin und für das Isocholesterin behaupten, dass die zur Untersuchung gelangten Präparate chemisch einfache Substanzen waren. Die Gründe dafür ergeben sich aus unseren früheren Mittheilungen.[1]) Doch muss es mindestens zwei verschiedene vegetabilische Cholesterine geben. Denn gesetzt auch, dass dem Phytosterin, dem Paracholesterin und dem aus den Cotyledonen der Lupinenkeimlinge von uns abgeschiedenen Glied der Cholesteringruppe dieselbe Substanz zu Grunde läge, so würde diese doch ohne Zweifel verschieden sein von der aus den wachsenden Theilen der Lupinenkeimlinge von uns abgeschiedenen Substanz, welche wir im Vorigen mit dem Namen Caulosterin bezeichnet haben.

Von den früher aufgeführten Cholesterinen geben die vier ersten starke Farbenreaction mit Chloroform und Schwefelsäure.[2]) Für das Isocholesterin haben wir früher

[1]) Wir bemerken dazu, dass wir die von uns untersuchten vegetabilischen Cholesterine nicht in solcher Quantität zur Verfügung hatten, dass wir mit denselben den gleichen Versuch hätten anstellen können wie mit dem Isocholesterin.

[2]) In seiner ersten Abhandlung hat Hesse für das Phytosterin nicht usdrücklich angegeben, dass es diese Reaction giebt; er macht aber

angegeben, dass dasselbe diese Reaction nicht giebt. Indessen ist dazu zu bemerken, dass man eine geringe Färbung erhält, wenn man nicht zu wenig Substanz anwendet und das Durchschütteln mit Schwefelsäure lange genug fortsetzt; die Chloroformschicht nimmt dann gelbliche Färbung an und beim Ausgiessen derselben in eine offene Schale bemerkt man einen Uebergang der Färbung in Roth und Violett. Die Reaction tritt so auf, als ob dem Isocholesterin noch eine höchst geringe Menge von gewöhnlichem Cholesterin beigemengt wäre. Um ein von letzterem ganz freies Isocholesterinpräparat zu gewinnen, wurde eine Portion des Benzoësäure-Isocholesteryläthers, welche schon mehrfach aus Aether umkrystallisirt und vom Cholesteryläther jedenfalls schon fast vollständig befreit war, noch zehnmal aus einem Gemisch von Aceton mit etwas Aether umkrystallisirt (wobei wir Sorge trugen, die erhaltenen Krystalle jedesmal durch Waschen mit kaltem Aceton und Abpressen zwischen Filtrirpapier von der Mutterlauge zu befreien), dann durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge zerlegt. Das so gewonnene, noch zweimal aus dem Aceton umkrystallisirte Isocholesterin gab aber, wenn es in nicht zu geringer Menge angewendet wurde, gleichfalls bei längerem Durchschütteln mit Chloroform und Schwefelsäure eine schwache Färbung (und zwar ungefähr in der gleichen Stärke, wie ein weniger sorgfältig gereinigtes Präparat).

Ein anderer Versuch wurde in folgender Weise angestellt: Eine Isocholesterinprobe, welche schon an und für sich als annähernd rein angesehen werden konnte, wurde durch Zusammenschmelzen mit Benzoësäureanhydrid wieder in den Benzoësäureester verwandelt. Der letztere wurde zuerst mit Weingeist ausgekocht, dann zweimal aus Aether, hierauf zweimal aus Aceton umkrystallisirt, endlich durch alkoholische Kalilauge zerlegt, das daraus abgeschiedene Isocholesterin noch mehrmals umkrystallisirt. Auch dieses Präparat gab noch eine schwache Farbenreaction mit Chloroform und Schwefelsäure.

diese Angabe in einem in den Ann. Chem. 211, 283 enthaltenen Nachtrag zu jener Abhandlung.

Aus den Resultaten der im Vorstehenden beschriebenen Versuche ist zu schliessen, dass entweder allen Isocholesterinpräparaten noch eine sehr geringe Menge von gewöhnlichem Cholesterin anhaftete, welche durch die zur Reinigung angewendeten Operationen nicht entfernt und auch kaum noch vermindert werden konnte, oder dass auch dem chemisch reinen Isocholesterin eine schwache Farbenreaction mit Chloroform und Schwefelsäure eigenthümlich ist.

Der Schmelzpunkt der in der beschriebenen Weise möglichst weit gereinigten Präparate lag bei 138°—138,5°.

Die Cholesterine finden sich, wie schon früher erwähnt wurde, in den Pflanzen in grosser Verbreitung und sind wohl als constante Bestandtheile des Protoplasmas anzusehen. Die Bedeutung dieser Stoffe für den Lebensprocess der Pflanzen ist aber noch unaufgeklärt; weder über ihre Bildungsweise, noch über die Umwandlungen, welche sie im Stoffwechsel der Pflanzen erleiden, ist etwas Sicheres bekannt. In dem Wunsche, zur Lösung dieser Fragen etwas beitragen zu können, haben wir uns über die in den Samen, etiolirten Keimlingen und grünen Pflänzchen von Lupinus luteus enthaltenen Cholesterinquantitäten näheren Aufschluss zu verschaffen gesucht.[1])

Ueber die Art und Weise, in welcher wir dabei verfuhren, ist Folgendes zu bemerken: Es hat keine Schwierigkeit, die Substanzmenge, welche aus dem verseiften Aetherextract[2]) durch Ausschütteln mit Aether in der früher be-

---

[1]) Zu einem solchen Unternehmen ermunterte uns insbesondere noch eine Aeusserung, welche J. Reinke in einer kürzlich erschienenen Schrift (Untersuchungen aus dem botan. Laboratorium der Universität Göttingen, II, S. 179) gemacht hat. Derselbe erklärt es für eine besonders lohnende Aufgabe, über die physiologischen Bedingungen des Auftretens und Verschwindens von Cholesterin in einer dafür geeigneten Pflanze Untersuchungen anzustellen. Zur vollständigen Lösung dieser Aufgabe bedürfte es freilich genauerer Methoden zur Bestimmung des Cholesteringehaltes.

[2]) Wir verstehen darunter hier und im Folgenden den Rückstand, welcher beim Eindunsten der ätherischen Auszüge zurückbleibt

schriebenen Weise gewonnen werden kann, quantitativ zu bestimmen. Zu diesem Zweck ist es nur nöthig, die ätherischen Auszüge der Destillation zu unterwerfen und den Rückstand zu trocknen und zu wägen.[1]) Die Resultate dieser Bestimmungen haben für sich allein noch keinen besonderen Werth; denn der in der beschriebenen Weise gewonnene Rückstand enthält ja neben Cholesterin stets noch andere Substanzen. Um das Cholesterin von denselben zu trennen, lösten wir jenen Rückstand in einer möglichst geringen Menge von kochendem Weingeist. Die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Krystalle wurden auf einem Filter gesammelt, mit etwas kaltem Weingeist gewaschen, zwischen Fliesspapier abgepresst, getrocknet und gewogen. Die so erhaltenen Zahlen können natürlich auf grosse Genauigkeit keinen Anspruch machen, aber sie sind doch wohl untereinander vergleichbar, vorausgesetzt nur, dass die so gewonnenen Krystalle aus Cholesterin allein bestehen. Letzteres war bei Verarbeitung des Aetherextraktes aus den ungekeimten Samen und aus den Cotyledonen der Keimlinge allem Anscheine nach der Fall; denn die in der beschriebenen Weise gewonnene Substanz bildete eine blättrige Krystallmasse, welche sich von reinem Cholesterin im Aus-

[1]) Man muss aber das Ausschütteln mit Aether öfter wiederholen, da bei nur einmaligem Ausschütteln ein Theil des Cholesterins in der wässrigen, die Seifen enthaltenden Lösung bleibt. Wir haben den zum Ausschütteln vorwendeten Aether stets dreimal erneuert; es zeigte sich, dass bei nochmaligem Durchschütteln mit einer neuen Aetherportion nur noch eine sehr geringe Substanzmenge aufgenommen wurde und speciell Cholesterin schien in diesen letzten Auszügen gar nicht mehr vorhanden zu sein. — Ferner muss man prüfen, ob der beim Verdunsten der ätherischen Auszüge bleibende Rückstand nicht Seifen beigemengt enthält, was zuweilen der Fall ist; er löst sich dann nicht vollständig bei Behandlung mit wenig kaltem Aether; filtrirt man diese Lösung, so ist das Filtrat annähernd frei von Seifen (man vergl. die Vorschriften, welche Hoppe-Seyler in seinem Handbuch der physiol. u. pathol. chem. Analyse, 4. Aufl. S. 375 über die Bestimmung des Cholesterins in thierischen Substanzen gegeben hat). Man kann übrigens eine Beimengung von Seife auch dadurch entfernen, dass man die ätherischen Lösungen noch einmal mit Wasser durchschüttelt.

sehen nur dadurch unterschied, dass sie etwas gefärbt war. Anders war es bei der Verarbeitung des Aetherextrakts aus den wachsenden Theilen der Keimlinge (Wurzel, hypocotyles Glied u. s. w.). Die aus diesem Material gewonnene Substanz bildete ein Gemenge von feinen Blättchen mit sehr feinen Nadeln, welche schon bei ca. 100° zu schmelzen begann und offenbar neben Cholesterin noch andere Substanzen enthielt. Zur Ermittelung des Cholesteringehalts dieses Aetherextrakts haben wir daher einen andern Weg einzuschlagen versucht; der nach der Verseifung noch in Aether lösliche Antheil des Aetherextraktes wurde mit Benzoësäureanhydrid im zugeschmolzenen Rohre erhitzt, das so erhaltene Produkt unter Zusatz von etwas Weingeist feinzerrieben, dann mit Weingeist erwärmt, noch vor dem völligen Erkalten auf ein Filter gebracht und mit Weingeist ausgewaschen; der Filterückstand, welcher nach unseren früher mitgetheilten Untersuchungen jedenfalls der Hauptsache nach aus dem Benzoësäureäther des betreffenden Cholesterins bestand, wurde getrocknet und gewogen (es liegt jedoch auf der Hand, dass auch das auf diesem Wege gewonnene Resultat nur approximativ sein kann).

In der beschriebenen Weise erhielten wir für Lupinensamen von zwei verschiedenen Ernten, im Folgenden mit *A* und *B* bezeichnet, und für die daraus gewonnenen, 12 bis 14 Tage alten etiolirten Keimlinge folgende Zahlen:

A. Bestimmung der Substanzmenge, welche aus dem verseiften Aetherextract durch Ausschütteln mit Aether gewonnen werden konnte.[1])

47,622 Grm. Samen A (frei von Schalen) gaben 0,1480 Grm. = 0,31 % Substanz.

45,313 Grm. Samen A (frei von Schalen) gaben 0,1405 Grm. = 0,31 % Substanz.

36,108 Grm. Keimlinge von A gaben 0,204 Grm. = 0,57 % Subst.

31,342 „ „ „ „ 0,1820 „ = 0,58 „ „

[1]) Die Zahlen, welche wir im Folgenden für die zu den Bestimmungen verwendeten Quantitäten von Samen, Keimlingen etc. angeben, bedeuten wasserfreie Substanz.

29,028 Grm. Cotyledonen der gleichen Keimlinge gaben 0,210 Grm. = 0,72 % Substanz.

34,305 Grm. hypocot. Glied und Wurzel der gleichen Keimlinge gaben 0,1455 Grm. = 0,42 % Substanz.

86,68 Grm. Samen B (frei von Schalen) gaben 0,242 Grm. = 0,27 % Substanz.

411,51 Grm. Samen B (frei von Schalen) gaben 1,224 Grm. = 0,29 % Substanz.

87,51 Grm. Cotyledonen der Keimlinge von B gaben 0,669 Grm. = 0,76 % Substanz.

91,60 Grm. der übrigen Theile der gleichen Keimlinge gaben 0,438 Grm. = 0,48 % Substanz.

B. Bestimmung des Cholesteringehaltes[1]) der im Vorstehenden aufgeführten Substanzen:

3,372 Grm. Substanz aus Samen A gaben 1,65 Grm. = 48,9% Cholesterin.

5,720 Grm. Subst. aus Cotyled. d. Keimlinge A gaben 3,140 Grm. = 54,5% Cholesterin.

4,620 Grm. Substanz aus den übrigen Theilen d. Keiml. gaben 3,570 Grm. = 77,3% sehr unreines Cholesterin.

4,620 Grm. der gleichen Subst. gaben beim Zusammenschmelzen mit Benzoësäure-Anhydrid 3,195 Grm. Benzoësäure-Aether = 2,492 Grm. oder = 54% Cholesterin.[2])

1,224 Grm. Substanz aus Samen B gaben 0,592 Grm. = 48,4% Cholesterin.

2,066 Grm. Substanz aus Cotyledonen der Keimlinge B gaben 1,058 Grm. = 51,2% Cholesterin.

Aus den Resultaten der vorstehenden Bestimmungen berechnen sich für den Cholesteringehalt der Samen, Keimlinge u. s. w. folgende Zahlen:

Die ungekeimten Samen A enthalten . . . . 0,152 % Cholesterin
Die Keimlinge von A enthalten . . . . . 0,306 „ „ [3])

[1]) Die Bezeichnung „Cholesterin" soll hier und im Folgenden natürlich die verschiedenen, in den Keimlingen vorkommenden Glieder der Cholesterin-Gruppe umfassen.

[2]) Unter der Annahme, dass die Formel des betreff. Aethers = $C_{26}H_{43}$-O-C_7H_5O war.

[3]) Berechnet aus den für den Cholesteringehalt der Cotyledonen und der übrigen Theile der Keimlinge gefundenen Zahlen, unter der Annahme, dass 100 Theile der Trockensubstanz der Keimlinge 48,0 Theile Cotyledonen enthielten.

Die Cotyledonen d. gleichen Keiml. enthalten	0,392	%	Cholesterin
Die übrigen Thle. „ „ „	0,227	„	„
Die ungekeimten Samen B enthalten	0,135	„	„
Die Keimlinge von B enthalten	0,324	„	„ [1]
Die Cotyled. der gleichen Keimlinge enthalten	0,391	„	„
Die übrigen Theile der gl. „ „	0,258	„	„ [2]

Aus vorstehenden Zahlen ist zu ersehen, dass sowohl der Cholesteringehalt der ganzen Keimlinge, als auch insbesondere derjenige der Cotyledonen grösser ist, als der Cholesteringehalt der ungekeimten Samen. Wenn nun auch jene Zahlen auf Genauigkeit keinen Anspruch machen können, so berechtigen sie doch zu der Schlussfolgerung, dass die Cholesterine nicht zu denjenigen Samenbestandtheilen gehören, welche während der bei Lichtabschluss stattfindenden Keimung verbraucht werden (während bekanntlich unter gleichen Umständen sowohl die Fette als auch die als Reservestoffe fungirenden Kohlehydrate eine rasche Abnahme erleiden und speciell in den Lupinenkeimlingen nach 10—12tägiger Dauer der Keimung fast vollständig aufgezehrt sind).

Ob die absolute Menge der in den Keimlingen vorhandenen Cholesterine während der Keimung eine Zunahme erfahren hat, lässt sich aus den obigen Zahlen — auch wenn man dieselben als ganz fehlerfrei betrachten wollte — nicht ohne Weiteres ersehen; denn bekanntlich erfährt während der bei Lichtabschluss erfolgenden Keimung die Trockensubstanz der Keimlinge durch die in den letzteren vorgehenden Oxydationsprocesse eine Abnahme; in Folge davon muss natürlich der procentige Cholesteringehalt der rückständigen Substanz steigen. Indessen ist nach unseren früheren Untersuchungen die Abnahme, welche die Trockensubstanz der Lupinenkeimlinge während 14tägiger Keimung

[1]) Berechnet aus den für den Cholesteringehalt der Cotyledonen und der übrigen Theile der Keimlinge gefundenen Zahlen, unter Berücksichtigung des Umstandes, dass 100 Theile der Trokensubstanz der Keimlinge 49,4 Theile Cotyledonen enthielten.

[2]) Berechnet unter der Annahme, dass der aus diesen Theilen gewonnene Aetherextract bei den Keimlingen B den gleichen Cholesteringehalt besass, wie bei den Keimlingen A.

bei Lichtabschluss erfährt, nicht eine so bedeutende, dass daraus allein die beobachtete Steigerung des Cholesteringehalts erklärt werden könnte.[1]) Es ist daher sehr wahrscheinlich — wenn es auch vielleicht wegen der Ungenauigkeit der zu den quantitativen Bestimmungen angewendeten Methoden nicht für ganz sicher erklärt werden kann — dass in unseren Keimlingen auch die absolute Cholesterinmenge sich vermehrt hat. Ist dies der Fall, so müsste man annehmen, dass durch Spaltung anderer Substanzen Cholesterine entstanden sind. Eine solche Entstehungsweise dürfte insbesondere für dasjenige Glied der Cholesteringruppe wahrscheinlich sein, welches wir aus den wachsenden Theilen der Keimlinge abgeschieden und als Caulosterin bezeichnet haben. Denn dieser Stoff findet sich dort vor neben Substanzen, welche zweifellos Spaltungsproducte, und zwar Spaltungsproducte der Eiweisskörper sind, nämlich neben Asparagin und Amidosäuren (auch Lecithin fehlte nicht).

In seinem Handbuch der physiologischen Chemie (I. Theil, S. 81) sagt Hoppe-Seyler, dass das Cholesterin wahrscheinlich eines der bei dem allgemeinen Lebensprocess der Zellen resultirenden Spaltungsprodukte sei. Es liegt auf der Hand, dass sich die Resultate unserer Bestimmungen mit dieser Anschauung sehr wohl im Einklang bringen lassen.

Zum Vergleich mit den etiolirten Keimlingen haben wir auch grüne, am Licht erwachsene Lupinenpflänzchen auf den Cholesteringehalt untersucht. In solchen Pflänzchen nimmt bekanntlich die Stoffbildung einen ganz anderen Verlauf, als in den etiolirten Keimlingen. Während die letzteren eine fortdauernde Abnahme der organischen Sub-

[1]) Die Lupinenkeimlinge enthalten nach 14tägiger Vegetation bei Lichtabschluss noch circa 80% von der Trockensubstanz der Samen; 20% dieser Trockensubstanz sind also durch Oxydationsprocesse aufgezehrt worden. Durch diese Substanzabnahme könnte also der Cholesteringehalt der Keimlinge nur im Verhältniss von circa 4 : 5 vermehrt werden, während wir den Cholesteringehalt derselben doppelt so hoch fanden, wie denjenigen der ungekeimten Samen.

stanz erleiden, und während gleichzeitig in denselben Asparagin und andere Eiweiszersetzungsproducte sich in stets wachsender Menge ansammeln, vermehrt sich die organische Substanz der am Licht erwachsenden Pflänzchen in Folge der im Assimilationsprocesse stattfindenden Production stickstofffreier Stoffe; sobald sich von letzteren ein grösserer Vorrath gebildet hat, beginnen auch die Amide an Menge abzunehmen, indem sie zu Eisweiss regenerirt werden. Es erschien nun wünschenswerth zu prüfen, wie sich in solchem Falle die Cholesterine verhalten.

Wir haben zwei verschiedene Vegetationen von grünen Lupinenpflänzchen (aus den beiden verschiedenen Samensorten gezogen) für die Untersuchung verwendet. Dieselben waren in grossen, mit Flusssand gefüllten und im Freien aufgestellten Kästen gezogen und 5—6 Wochen alt. Der aus diesen Pflänzchen gewonnene Aetherextrakt wurde mit weingeistiger Kalilösung gekocht, die verseifte Masse mit Wasser angerührt und mit Aether durchgeschüttelt, die von letzterem gelöste Substanzmenge in der früher beschriebenen Weise quantitativ bestimmt. Wir erhielten folgende Zahlen:

1) 28,731 Grm. getrocknete Pflänzchen A gaben 0,213 Grm. = 0,74% Substanz.

2) 38,960 Grm. getrocknete Pflänzchen B gaben 0,328 Grm. = 0,84% Substanz.

Die so erhaltenenen Substanzen wurden in wenig heissem Weingeist gelöst, die beim Erkalten erfolgenden undeutlich krystallinischen Ausscheidungen abfiltrirt, mit etwas kaltem Weingeist gewaschen, abgepresst und sodann näher untersucht. Sie gaben mit Chloroform und Schwefelsäure nur eine äusserst schwache Färbung, enthielten also nur Spuren von Cholesterin.

Da in den vorstehenden Versuchen nur eine sehr geringe Substanzmenge erhalten worden war, so erschien es uns nicht sicher genug, auf das Ergebniss der damit angestellten Versuche allein Schlussfolgerungen zu gründen. Wir verarbeiteten daher eine grössere Portion von Lupinenpflänzchen, welche im Garten unseres Instituts erzogen waren und ungefähr dem gleichen Vegetationstadium angehörten,

wie die früher untersuchten Pflänzchen. Der daraus gewonnene Aetherextrakt wurde verseift, die verseifte Masse mit Aether durchgeschüttelt. Die beim Verdunsten der ätherischen Auszüge bleibende Masse, welche 6,2 g wog, lösten wir in heissem Weingeist. Die beim Erkalten erfolgende Ausscheidung wurde mit Benzoësäureanhydrid zusammengeschmolzen, das erhaltene Product nach Beseitigung des überschüssigen Benzoësäureanhydrids aus Aether umkrystallisirt. Das so erhaltene fein krystallinische Product lieferte bei der Zerlegung mit weingeistiger Kalilauge eine Substanz, welche aus Weingeist in feinen Krystallen krystallisirte, mit Chloroform und Schwefelsäure keine Färbung gab, bei 78° schmolz und nach den Resultaten einer mit Kupferoxyd ausgeführten Verbrennung 78,6% C und 14,3% H enthielt. Diese Substanz war also kein Cholesterin (wahrscheinlich war sie ein aus wachsartigen Stoffen abgeschiedener Alkohol).

In geringer Menge war Cholesterin auch in diesen Pflänzchen vorhanden. Denn als wir die weingeistige Mutterlauge, welche von der für den vorstehenden Versuch verwendeten Ausscheidung abgelaufen war, der langsamen Verdunstung überliessen, schieden sich kleine Blättchen aus, welche mit Chloroform und Schwefelsäure Cholesterinreaction gaben. Die Quantität dieser Ausscheidung betrug aber nur ca. 0,25 Grm. und sie bestand dem Anschein nach nicht aus Cholesterin allein.

Aus den Resultaten der im Vorstehenden beschriebenen Versuche ergiebt sich, dass die am Licht erwachsenen Lupinenpflänzchen Cholesterin nur in sehr geringer Menge enthalten. Allerdings muss auch dann, wenn von dem vorhandenen Chlolesterin gar nichts verbraucht wird, der procentige Cholesteringehalt der grünen Pflänzchen in Folge der während der Vegetation am Licht erfolgenden Zunahme der organischen Substanz eine Abnahme erleiden; da indessen die unter gleichen Umständen vegetirenden Lupinenpflänzchen nach früher von uns ausgeführten Versuchen ihr Trockengewicht in den ersten 4—5 Wochen nur das 3—4-fache vermehren, so könnte durch diesen Umstand allein

der Cholesteringehalt der Pflänzchen bei weitem nicht so stark herabgedrückt worden sein. Es ist demnach sehr wahrscheinlich, dass in den am Licht sich entwickelnden Pflänzchen ein beträchtlicher Theil des bei Beginn der Keimung vorhandenen Vorraths an Cholesterin für irgend welche Stoffbildungen verbraucht wird.

Zürich, agric.-chem. Laboratorium des Polytechnicums, Januar 1882.

Offner Brief an Herrn Professor Kolbe.[1])

Der Angriff, den Sie kürzlich in Ihrem Aufsatz: (I)[2]) „Meine Betheiligung an der Entwickelung der theoretischen Chemie“ gegen mich richteten, ist durchaus unbegründet, wie aus Folgendem hervorgeht.

Sie sagen S. 402 Ihrer Zeitschrift, ich hätte Kekulé nachschreibend, die Jahreszahl 1833 für Mitscherlich's Entdeckung der Benzinschwefelsäure angegeben, allein dies ist weder an der von Ihnen bezeichneten Stelle, noch an irgend einer andern der Fall. (II)

Sie schreiben S. 403, ich hätte Mitscherlich's Abhandlungen nicht gelesen, sondern nur Kekulé's Lehrbuch copirt, und citirte statt der richtigen Abhandlung eine andere, in der nichts von Benzinschwefelsäure stehe.

Sie haben aber unbegreiflicherweise übersehen, dass ich gerade an der von Ihnen bezeichneten Stelle Band 56, S. 318 der Annales de chimie et de physique citire und dass dort sich eine Originalabhandlung Mitscherlich's über Benzinschwefelsäure findet, und zwar eine Uebertragung in's Französische der von Ihnen erwähnten Abhandlung aus Pog-

---

[1]) Diesen Brief habe ich von Herrn Ladenburg mit der Bitte zugesandt erhalten, denselben in meinem Journal zu veröffentlichen, welchen Wunsch ich hierdurch erfülle. H. K.

[2]) Diese und die anderen römischen Zahlen bezeichnen die Stellen, auf welche ich in den nachfolgenden „Erläuternden Bemerkungen“ mit den gleichen Zahlen Bezug nehme. H. K.

gendorff's Annalen, von der Sie behaupten, ich kennte sie nicht.

Sie haben ferner übersehen, dass ich auf S. 193 meines Buchs, wo zum ersten Mal die Benzinschwefelsäure erwähnt wird, gerade diese in Rede stehende Abhandlung d. h. Poggendorff Band 31, S. 283 citire.

Weiter mache ich Sie aufmerksam, dass der von Ihnen aus meinem Buch citirte Satz:

> (III) — Kolbe versuchte 1844 die geistreiche Idee Mitscherlich's, wonach die Sulfoderivate den gewöhnlichen Säuren analog, die ersteren als Schwefelsäure-, die letzteren als Kohlensäureverbindungen aufgefasst wurden, mit den Berzelius'schen Anschauungen zu vereinigen .....

von Ihnen missverstanden wurde. Es ist hier keineswegs gesagt, dass Mitscherlich die aus Schwefelsäure und organischen Verbindungen entstehenden Körper Sulfoderivate genannt habe, sondern es ist darauf hingewiesen, dass bereits Mitscherlich eine Analogie erkannte zwischen den Verbindungen, die wir heute Sulfonsäuren und Carbonsäuren nennen. Dabei berufe ich mich auf denselben Satz, den auch Sie citiren.

Wenn Sie aber glauben, Mitscherlich habe der Zusammensetzung der Salze wegen, diese Beziehungen nicht weiter verfolgt, so mache ich Sie auf folgende Stelle aufmerksam, die sich sowohl in der 2., als auch in der 3. Auflage (von 1837) von Mitscherlich's Lehrbuch findet:

> .... so wie überhaupt Kohlensäure sich zu dieser Säure (Benzoësäure) wie die Schwefelsäure zur Benzinschwefelsäure verhält.

Demnach kann ich die von Ihnen gerügte Stelle meines Buchs sowohl formell als materiell aufrecht erhalten, und Ihren Angriff als durchaus ungerechtfertigt zurückweisen.

Hochachtungsvoll

A. Ladenburg.

Erläuternde Bemerkungen zur Richtigstellung der in vorstehendem „offnen Briefe“ enthaltenen Irrthümer;

von

H. Kolbe.

Ad I.[1]) — Mein von Ladenburg angezogener Aufsatz findet sich, in vier Abschnitte vertheilt, in diesem Journal, Bd. 23, S. 305 bis 323; sodann S. 353 bis 379; weiter S. 497 bis 517, und Bd. 24, S. 374 bis 425. — Derselbe bringt nicht blos einen „Angriff“ gegen die historische Treue von Ladenburg's Angaben, sondern deren mehrere, zu welchen Ladenburg schweigt, deren Richtigkeit er also wohl anerkennt, nämlich Bd. 23, S. 365, Note; und S. 374, Note.

Ad II. — Ladenburg hat Recht, wenn er meine Worte, er habe, Kekulé nachschreibend, die Jahreszahl 1833 für Mitscherlich's Entdeckung der Benzinschwefelsäure angegeben, auf die Goldwaage legt. — Wäre ich auf solche Wortklauberei gefasst gewesen, so würde ich mich Bd. 24, S. 403 meines Journals etwas anders, etwa so ausgedrückt haben: „Nicht 1833, wie Kekulé angiebt, und wie Ladenburg ihm nachschreibt, indem er unter seinen Citaten in erster Linie als Quelle, die er nicht gelesen hat, den Band 9 der Annalen der Chemie anführt, welcher einen Abdruck der im Jahre 1833 in Poggendorff's Annalen Bd. 29 veröffentlichten Originalabhandlung Mitscherlich's enthält, und worin mit keiner Silbe von der Benzinschwefelsäure die Rede ist, weil diese im Jahre 1833 eben so wenig bekannt war, wie die erst viele Jahre später entdeckte Methylsulfonsäure, von welcher Kekulé behauptet (Lehrbuch II, S. 250), Mitscherlich habe dieselbe im Jahre 1833 mit der Essigsäure verglichen, hatte Mitscherlich etc.

---

[1]) Mit den römischen Zahlen nehme ich auf die in vorstehendem offnen Briefe durch dieselben Zahlen markirten Stellen Bezug.

Ladenburg's Silbenstecherei[1]) ändert an der Sache selbst nichts, eben so wenig, wie der Vorwurf, den er mir wenige Zeilen weiter macht, ich habe unbegreiflicher Weise übersehen, dass er neben dem an die Spitze gestellten falschen Citat auch richtige Citate gegeben hat. Daraus nämlich, dass er Abhandlungen citirt, folgt nicht, dass er dieselben gelesen, noch weniger, dass er sie, wie von einem Geschichtsschreiber zu verlangen ist, gründlich studirt hat.

Ich war durchaus berechtigt, das Gegentheil anzunehmen, und zu glauben, er habe die angezogenen Abhandlungen nicht gelesen, habe seine Angaben Kekulé entnommen, denn er citirt gerade so falsch wie Kekulé, welcher Mitscherlich's Entdeckung in das Jahr 1833 verlegt, während Ladenburg auf eine von Mitscherlich im Jahre 1833 veröffentlichte Abhandlung hinweist, welche kein Wort von dem enthält, was er darin gefunden haben will.

Hat hierdurch Ladenburg selbst den Beweis geliefert, dass er die eine, seinen Citaten an die Spitze gestellte Abhandlung von Mitscherlich nicht gelesen hat, so lag es nahe zu vermuthen, er habe auch die anderen nicht gelesen, und sich zu sehr auf die falschen Angaben seines Vorbildes, Kekulé, verlassen.

Ladenburg versichert nun, er habe die von ihm citirten Abhandlungen wirklich gelesen, und da muss ich ihm, aber doch mit Ausnahme der in Liebig's Annalen, schon glauben. — Er irrt jedoch, wenn er meint, mit diesem Versuch, meinen „Angriff“ abzuweisen, sich rein zu waschen. Er sieht nicht, dass er damit seine Sache nur verschlimmert.

Wenn er, nach seiner Versicherung, die angezogenen Abhandlungen wirklich gelesen hat, wie kommt es dann, dass er daraus Dinge berichtet, welche nicht darin stehen? Ich meine hier nicht das, was ich eben zur Sprache gebracht habe, sondern das, was in Poggendorff's Annalen stehen

[1]) Durch dieselbe sehe ich mich leider genöthigt, in einer für den Leser unliebsamen Weise breiter und ausführlicher mich hier auszulassen, als ich sonst gethan haben würde.

soll, und was Ladenburg Mitscherlich's „geistreiche Idee“ nennt.

Die Erklärung ist leicht gegeben: Ladenburg, kein Freund von ernstem Quellenstudium, hat auch die Arbeiten von Mitscherlich theils gar nicht, theils nur flüchtig angesehen, und sich auf Kekulé verlassen, dem er historische Fälschungen offenbar nicht zutraute.

Kekulé, dem sein Lehrbuch zugleich als Organ dient, seinen Sympathien und Antipathien für resp. gegen andere Chemiker Ausdruck zu geben, wie ich schon Bd. 23, S. 360, 375, 376, 377; Bd. 24, S. 395, 396, 401, 402, 404 dieses Journals dargelegt und durch Beispiele belegt habe, lässt ungern eine Gelegenheit unbenutzt, meine Arbeiten zu verkleinern oder zu ignoriren, oder die Ergebnisse derselben entweder Anderen oder sich selbst zuzusprechen.

So hat er auch das kleine Verdienst mir nicht gegönnt, die Beziehungen der Verbindungen, welche wir jetzt organische Carbonsäuren und Sulfonsäuren heissen, zuerst beleuchtet und den ersten Versuch zu ihrer Erklärung gemacht zu haben (s. Annalen der Chemie 1845, Bd. 54, S. 156, 160, 184, 186 und 187).

Mitscherlich war es 1834 bei der Entdeckung seiner Benzinschwefelsäure aufgefallen, dass diese die Bestandtheile von Benzol und Schwefelsäure, und dass die Benzoësäure die Bestandtheile von Benzol und Kohlensäure enthält, und war einen Augenblick geneigt, die Benzoësäure für eine Verbindung von Benzol und Kohlensäure zu halten; er nannte sie deshalb (Pogg. Ann. Bd. 31, S. 634), der Benzinschwefelsäure analog, Benzinkohlensäure. Eine bestimmte Idee von der Constitution dieser beiden Säuren, von der Ursache der Beziehungen, in welchen dieselben zu einander stehend gedacht werden sollen, hat Mitscherlich nirgends ausgesprochen, eine klare Vorstellung davon auch nicht gehabt, damals nicht haben können. Das Einzige, was er über jene Beziehung sagt, steht in seinem Lehrbuche, und ist die harmlose Aeusserung, dass die Kohlensäure sich zur Benzoësäure ähnlich verhalte, wie die Schwefelsäure zur Benzinschwefelsäure.

Trotzdem und der Wahrheit zum Trotze, hat Kekulé in seinem Lehrbuche Bd. 2, S. 250 zu sagen gewagt, Mitscherlich habe im Jahre 1833 gelegentlich seiner Untersuchungen über Benzoësäure und Benzinschwefelsäure zwischen diesen dieselben Beziehungen wahrgenommen, in welche wir gegenwärtig (auf Grund viel späterer Erfahrungen) die Essigsäure zu der Methylsulfonsäure stellen, und welche wir mit den Worten „Methylcarbonsäure“ und „Methylsulfonsäure“ ausdrücken.[1])

Kekulé behauptet demnach, Mitscherlich habe 1833 über die Constitution der Benzoësäure und Benzinschwefelsäure bereits die nämliche Vorstellung gehabt, welche wir, nachdem sie mehrere Entwickelungsphasen durchlaufen hat, gegenwärtig über ihre Zusammensetzungsweise haben, und welchen wir durch nachstehende rationelle Formeln und Benennungen Ausdruck geben.

C_6H_5COOH	$C_6H_5SO_2OH$
Phenylcarbonsäure	Phenylsulfonsäure
Benzoësäure	Benzinschwefelsäure

Und weshalb dichtet Kekulé diese Auffassung Mitscherlich an? — Hier die Erklärung:

Im Jahre 1845 stellte ich zuerst die Trichloressigsäure und die Trichlormethylsulfonsäure unter den Namen Chlorkohlenoxalsäure und Chlorkohlenunterschwefelsäure, ferner die Essigsäure und die Methylsulfonsäure unter den Namen Methyloxalsäure und Methylunterschwefelsäure in Parallele, dieselben als mit dem Chlorkohlenstoff CCl_3 resp. mit Methyl gepaarte Oxalsäuren resp. Unterschwefelsäuren auffassend.

Drei Jahre später (1848) habe ich in Gemeinschaft mit Frankland jene Auffassung durch die Erkenntniss erweitert, dass die Paarlinge jener sog. gepaarten Säuren identisch mit

[1]) Er lässt über die Bedeutung seiner Worte keinen Zweifel, da er denselben die bezüglichen Formeln beifügt: CH_3COOH für Essigsäure, und CH_3SO_2OH für Methylsulfonsäure. Kekulé gebraucht in seinem Lehrbuche die nahezu gleichbedeutenden typischen Formeln: $\left.\begin{matrix}CH_3CO\\H\end{matrix}\right\}O$ und $\left.\begin{matrix}CH_3SO_2\\H\end{matrix}\right\}O$, auch für „Methylsulfonsäure“ den Namen: „Methylschweflige Säure“.

den Alkoholradicalen sind (L. A. 65, 288), sodann in demselben Jahre (Handwörterbuch der Chemie, Art.: Gepaarte Verbindungen; ausführlicher 1850, L. A. 75, 211 ff. und 76, 34) durch die Hypothese, dass jene gepaarte Säuren nicht wirklich Oxalsäure und Unterschwefelsäure enthalten, sondern dass sie als Oxydhydrate von gepaarten Radicalen aufzufassen seien, welche Alkoholradicale mit Kohlenstoff resp. mit Schwefel gepaart besitzen.

Im Jahre 1854 habe ich jene Idee noch erweitert durch die Annahme, dass in der Essigsäure, neben dem gepaarten (entfernteren) Radicale: CH_3C, ein näheres sauerstoffhaltiges Radical: CH_3CO, das Acetoxyl (jetzt allgemein Acetyl genannt) als selbständige Atomgruppe existire, dessen Oxydhydrat die Essigsäure ist (L. A. 90, 56).

Diese Ideen vervollkommnend, habe ich bald nachher[1]) die Ansicht begründet, dass die Essigsäure, die Methylsulfonsäure und die Kakodylsäure, um mich auf diese Beispiele zu beschränken, Derivate der Kohlensäure, Schwefelsäure und Arsensäure seien, welche Vorstellung, wie ich glaube, jetzt allgemeine Gültigkeit hat.

Weshalb ich dieses hier noch einmal so ausführlich darlege? — Einfach deshalb, um den mit der Entwickelungsgeschichte der Chemie weniger Vertrauten zu überzeugen, dass unsere heutigen Vorstellungen von den Beziehungen, von der Constitution der Benzoësäure und Phenylsulfonsäure, und von der Constitution der organischen Carbonsäuren und Sulfonsäuren überhaupt, welche Kekulé Mitscherlich zuschreibt, und welche Ladenburg so imponirt haben, dass er sie „geistreich“ nennt, im ganzen Laufe ihrer Entwickelung mir angehören, dass Kekulé dieses kleine Verdienst mir so missgönnte, dass er lieber einen Anderen damit belehnt sehen mochte, als mich, und dass derselbe, um dies zu erreichen, eine Entstellung des Thatbestandes nicht scheute. Er hat es erreicht, Ladenburg zu düpiren.

Jetzt[2]) mein Eigenthum reclamirend, gebe ich die nicht

[1]) Zuerst im Jahre 1857, L. A. 101, 257 ff.

[2]) Man wird fragen, weshalb ich erst jetzt, und nicht schon längst reclamirt habe? Ich gebe darauf zur Antwort: weil ich fest

für mich bestimmte Censur „geistreich“ an den Geber Ladenburg zurück.

Ad III. — Ladenburg wirft mir vor, ich habe den Satz in seinem Buche (S. 237), welcher lautet: „Kolbe versuchte 1844 die geistreiche Idee Mitscherlich's, wonach die Sulfoderivate den gewöhnlichen Säuren analog, die ersteren als Schwefelsäure-, die letzteren als Kohlensäureverbindungen aufgefasst wurden, mit den Berzelius'schen Anschauungen zu vereinigen,“ missverstanden.

Ich erwiedere darauf, dass ich den Satz nicht missverstanden, sondern gar nicht verstanden habe, und in Folge seiner unklaren und stilistisch schlechten Fassung heute noch nicht verstehe. Was heisst: „die geistreiche Idee Mitscherlich's, wonach die Sulfoderivate .... aufgefasst wurden?“ Das Wort: „wonach“ ist unrichtig gebraucht. Wenn Ladenburg aussprechen wollte, worin diese geistreiche Idee besteht, so musste er statt „wonach“ sagen: „dass“ etc. Auch das „wurden“ ist unverständlich. Ladenburg deutet damit auf eine gewisse, von ihm nicht näher bezeichnete Zeit hin, welche offenbar hinter Mitscherlich's angeblicher Verkündigung der geistreichen Idee liegt. Aber wer hat nach Mitscherlich seine Benzinschwefelsäure als Schwefelsäureverbindung aufgefasst? Niemand! Die Meinung, sie sei eine Schwefelsäure-Verbindung und die Benzoësäure sei eine Kohlensäure-Verbindung, hat keinen Anklang gefunden, denn dieselben sind nicht Verbindungen der Schwefelsäure und Kohlensäure, sondern Derivate derselben. In welcher Weise beide von der Schwefelsäure und Kohlensäure deriviren, davon konnte Mitscherlich damals noch keine Vorstellung haben, und hat sie nicht gehabt.

Ladenburg gebraucht in jenem Satze das Wort: „Sulfoderivat“, und macht damit den an und für sich unklaren Satz erst recht unverständlich. Er lässt, indem er den spe-

---

erwartete, dass ein anderer Chemiker das an meiner Stelle thun würde, in welcher Hoffnung ich mich getäuscht sehe, und weil ich, das unwürdige Treiben Kekulé's verachtend, nicht Lust hatte, die Gelegenheit dazu vom Zaune zu brechen.

ciellen Fall verallgemeinert, ungesagt, was er unter „Sulfoderivate“ (Derivate wovon?) versteht, und welche Art von Sulfoderivaten er im Sinne hat. Sulfoderivate heissen solche, welche Schwefel an Stelle eines anderen Elementes, z. B. von Sauerstoff enthalten, Mercaptan ist ein Sulfoderivat des Alkohols, Dreifach-Schwefelarsen, wenn man will, ein Sulfoderivat der arsenigen Säure.

Solche Sulfoderivate hat Ladenburg offenbar nicht gemeint, sondern die Benzinschwefelsäure und andere, analog zusammengesetzte Säuren. Diese sind aber keine Sulfoderivate (von?), sondern Derivate der Schwefelsäure. Mitscherlich bezeichnet die Benzinschwefelsäure als Verbindung des Benzins mit Schwefelsäure, was sie allerdings nur ihrer Entstehung nach, nicht in Wirklichkeit ist, aber nicht, wie Ladenburg ihm andichtet, als Derivat derselben, noch viel weniger als Sulfoderivat.[1])

Ich bin im Zweifel, ob Ladenburg mit jenem schlecht stilisirten und falsche Bezeichnungen enthaltenden Satze etwa Folgendes hat sagen wollen: „Die geistreiche Idee Mitscherlich's, dass die Benzinschwefelsäure und die Benzoësäure Verbindungen der Schwefelsäure resp. der Kohlensäure sind“ ....

Diese Fassung wäre, wenn auch dem sachlichen Inhalte nach nicht richtig, so doch klar und verständlich. — Es ist doch schlimm, dass von den modernen Chemikern so wenige sich correkt auszudrücken vermögen!

Ich bitte zum Schluss Herrn Ladenburg, mit klaren Worten eine präcise Antwort auf die Frage zu geben, an welcher Stelle seiner Abhandlungen und seines Lehrbuches Mitscherlich die Idee ausgesprochen hat, welche Ladenburg so bedeutend erscheint, dass er sie „geistreich“

[1]) Es ist nicht recht zu verstehen, was Ladenburg im offnen Briefe mit den Worten sagen will: „Es ist hier keineswegs gesagt, dass Mitscherlich die aus Schwefelsäure und organischen Verbindungen entstehenden Körper Sulfoderivate genannt habe.“ Wozu diese Bemerkung von Dem, welcher selbst, wie oben schon bemerkt, diese Auffassung Mitscherlich angedichtet hat?!

nennt, und ob er darin wirklich mehr gefunden hat, als die folgenden, inhaltleeren Worte, welche er gegen Ende seines offnen Briefes anführt:

... „*so wie überhaupt Kohlensäure sich zur Benzoësäure, wie die Schwefelsäure zur Benzinschwefelsäure verhält.*“

Wenn das nicht der Fall ist, so muss Hr. Ladenburg mir erlauben, ihn, was eigentlich nicht nöthig sein sollte, zu belehren, dass in dem citirten Satze aus Mitscherlich's Lehrbuch blos eine Aeusserung über die Wahrnehmung enthalten ist, dass zwischen Kohlensäure und Benzoësäure einerseits, Schwefelsäure und Benzinschwefelsäure andererseits Beziehungen vorhanden sind. Das ist keine Idee, ist nur eine mit Worten ausgesprochene Wahrnehmung!

Wenn ich in Leipzig einer mir unbekannten Chaussée entlang gehe, und endlich in Halle anlange, und wenn ich daraus folgere, dass zwischen beiden Städten Beziehungen obwalten, so spreche ich damit keine Idee, sondern eine Erfahrung, eine Wahrnehmung aus. — Hätte Mitscherlich sich darüber ausgelassen, welcher Art diese Beziehungen sind, hätte er eine Erklärung der gemachten Beobachtungen zu geben vermocht, dann würde er, auch wenn die Erklärung sich als mangelhaft und unzutreffend erwiese, damit immerhin eine Idee ausgesprochen haben. — Als Hofmann erkannt hatte, dass zwischen dem Anilin und dem Ammoniak Beziehungen obwalten, und dies mit Worten aussprach, gab er keiner chemischen Idee, sondern nur einer Wahrnehmung Ausdruck; als aber Hofmann erkannte, welcher Art diese Beziehungen sind, als er aus seinen Untersuchungen folgerte, dass das Anilin ein Ammoniak ist, welches eins seiner drei Wasserstoffatome durch Phenyl ersetzt enthält, da sprach er einen chemischen Gedanken, eine Idee, aus.

Ladenburg thäte wohl daran, den Schlusssatz seines offnen Briefes zurückzuziehen, und dafür offen einzugestehen, dass er die apokryphe sog. geistreiche Idee nicht in Mitscherlich's Schriften gefunden, sondern deren Vorhandensein aus den unwahren Auslassungen Kekulé's in dessen Lehrbuche gefolgert, und so unwissentlich zur Verbreitung der von Kekulé begangenen historischen Fälschung beigetragen habe.

Zur richtigen Würdigung der „Bemerkungen des Herrn J. L. W. Thudichum zu der Abhandlung: über einige neue Gehirnstoffe, von Eugen Parcus“;

von E. Drechsel.

Auf Seite 29 u. f. des vorliegenden Bandes dieses Journals hat Herr J. L. W. Thudichum in London einige „Bemerkungen zu der Abhandlung: über einige neue Gehirnstoffe, von Eugen Parcus“ veröffentlicht, die mich im Interesse der Sache zu einer kurzen Erwiderung veranlassen. Der Schwerpunkt dieser „Bemerkungen“ liegt in der Behauptung, das Cerebrin von Parcus sei identisch mit dem Phrenosin Thudichum's, das Homocerebrin aber sei dem Kerasin und der cerebrinigen Säure sehr ähnlich und müsste, wenn es nicht aus heissem Aether umkrystallisirt worden wäre, für eine Mischung von Phrenosin, Kerasin und cerebriniger Säure gehalten werden. Sehen wir deshalb zu, was es mit dem „Phrenosin“ nnd „Kerasin“ für eine Bewandtniss hat. In seinen „Researches on the Chemical Constitution of the Brain. Appendix No. 5 to Reports of the Medical Officer of the Privy Council and Local Government Board. New Series No. III (1874)“ giebt Thudichum Seite 184 u. f. an, dass er ein einziges Mal aus Menschenhirn einen Körper erhalten habe, welcher fast dieselbe Zusammensetzung hatte, wie das von Müller dargestellte Cerebrin, nur etwa ein Mol. H_2O mehr enthielt als dieses; dass er aber bei allen späteren Versuchen, selbst wenn er nach derselben Methode arbeitete, nur Präparate von geringerem Stickstoffgehalte bekommen habe. Das erste dieser letzteren beschreibt er als „Phrenosin“, die drei folgenden aber als Gemische von „Cerebrin“ und „Phrenosin“; von jedem giebt er je eine Analyse (C. H und N), die ihm vollständig genügt, um die Formeln für Cerebrin, Phrenosin und auch für die Gemische beider zu berechnen. Ich lasse hier diese Analysen folgen:

	Cerebrin. No. I.	Phrenosin. II.	C. u. Phr. III.	C. u. Phr. IV u. V.	C. u. Phr. VI, VII u. VIII.
C	65,7 %	66,1 %	67,01 %	65,41 %	66,35 %
H	10,8 „	11,0 „	11,06 „	10,96 „	11,01 „
N	4,4 „	2,2 „	3,19 „	3,00 „	2,43 „
O	19,1 „	20,7 „	18,74 „	20,63 „	20,21 „

Formeln:

Cerebrin: $C_{17}H_{33}NO_4$; Phrenosin: $C_{35}H_{39}NO_8$.

III. Gemenge von 1 Mol. Cerebrin + 2 Mol. Phrenosin: $(C_{24}H_{47}NO_5)$.

IV., V. „ „ 1 „ „ + 2 „ „ $(C_{35}H_{51}NO_8)$.

VI., VII., VIII. „ 1 „ „ +15 „ „

Auf Seite 187 lernen wir ein neues „Phrenosin“ kennen, das „purest Phrenosin, Part. 1“, welches sich von dem oben erwähnten namentlich durch seine Formel unterscheidet; Eine Analyse ergab die Zusammensetzung: C 66,60 %, H 11,20 %, N 2,30 %, O 19,90 %, aus welchen Zahlen die Formel $C_{34}H_{67}NO_8$ abgeleitet wird; Seite 185 findet sich ein drittes „Phrenosin“ $C_{34}H_{69}NO_8$. Ein viertes „Phrenosin“ endlich beschreibt Thudichum im vorliegenden Bande dieses Journals, Seite 19 u. f., welches die Formel $C_{41}H_{79}NO_8$ besitzt; analytische Zahlenbelege werden nicht angeführt, sondern nur bemerkt, dass der „Durchschnitt“ derselben zu dieser Formel führe, welche verlangt: C 69,00 %, H 11,08 %, N 1,96 %, O 17,95 %. In der That, ein höchst merkwürdiger Körper, dieses „Phrenosin“! Nicht nur, dass es im Stande ist, im Verein mit Cerebrin eine Mischung zu geben, welche bedeutend mehr Kohlenstoff enthält als jeder der Componenten (s. in der Tabelle die drei ersten Analysen), sondern es besitzt ausser wechselnder Zusammensetzung auch vier verschiedene Formeln, deren jede ihre besondere Kraft und Tugend hat! Formel $C_{35}H_{69}NO_8$ schmiegt sich der ersten Analyse an, Formel $C_{34}H_{67}NO_8$ der zweiten; Formel $C_{34}H_{69}NO_8$ erschliesst uns die Geheimnisse der Mischungen III—VIII, und Formel $C_{41}H_{79}NO_8$ klärt uns über die Beziehungen des „Phrenosins“ zu „Sphingosin, Psychosin, Aesthesin, Cerebrose und Neurostearinsäure“ auf. Diese geistreiche Verwendung der verschiedenen Phrenosinformeln schliesst den Gedanken an Druckfehler aus, und dass nicht „verschiedene Phrenosine“ vorliegen, dafür bürgt das Stillschweigen des Herrn Thudichum über diesen Punkt. Als weiteres bezeichnendes Beispiel für die Art, in welcher Herr Thudichum seine „Untersuchungen“ anstellt, möge noch der Abschnitt: „Phrenosin und Brom. Mono- und Dibromphrenosin“ dienen (S. 189). „Purest Phrenosin“ $C_{34}H_{67}NO_8$ wurde mit ätherischer Bromlösung behandelt, dann zu der schliesslich erhaltenen „brilliant solution“ ein gleiches Volum Wasser (wodurch ein gelatinöser Niederschlag entstand) und hierauf Kalilauge hinzugefügt, bis unter Schütteln die Bromfarbe verschwunden war und die Mischung alkalisch reagirte. In der Ruhe bildeten sich nun drei Schichten, von denen die oberste, klare abgehebert, mit Wasser gewaschen und der freiwilligen Verdunstung überlassen wurde. Dabei hinterblieb eine „homogene“ weisse Masse, welche im Dunkeln unter der Luftpumpe über H_2SO_4 getrocknet wurde. Was war nun diese „homogene“ Masse? Herr Thudichum löst diese Frage mit Hülfe einer einzigen Brombestimmung, welche ihm den Bromgehalt zu 14,17 % angab, folgender-

maassen: Monobromphrenosin, $C_{34}H_{66}BrNO_9$, müsste ca. 11 % Brom enthalten, eine Mischung von gleichen Molekülen Mono- und Dibromphrenosin dagegen 16,3 %, also ist obiges „homogene" Produkt eine solche Mischung, in welcher das Monobromphrenosin vorwaltet!!!

Für das „Kerasin" ergiebt ihm Eine Analyse die Zusammensetzung: C 68,446 %, H 11,395 %, N 1,738 %, O 18,421 %, woraus er „mit aller Reserve" die Formel $C_{46}H_{91}NO_9$ ableitet.

Diese Proben werden wohl genügen, um den Leser über die Qualität der Thudichum'schen Arbeiten aufzuklären. Herr Thudichum behauptet zwar mit grosser Bestimmtheit, reine Substanzen dargestellt zu haben; er bleibt aber die Beweise dafür schuldig und wird durch seine eigenen Publicationen widerlegt. Sein „Phrenosin" und „Kerasin" sind in Wirklichkeit noch ganz unreine Produkte, und daraus erklärt es sich auch, dass er Schwierigkeiten findet, die Resultate von Parcus zu „interpretiren"; reine Substanzen sind eben nicht Gemenge von unreinen. Dagegen ist es leicht, mit Hülfe der Angaben von Parcus zu sagen, was „Phrenosin" und „Kerasin" sind: ersteres ist wahrscheinlich ein sehr unreines Cerebrin und letzteres ein eben solches Homocerebrin, worauf die Aehnlichkeit der Eigenschaften und die grosse Differenz der Zusammensetzung hindeuten; dass aber Parcus wirklich reine Substanzen dargestellt und analysirt hat, wird dadurch zur Evidenz bewiesen, dass er dieselben so lange umkrystallisirt hat, bis die Mutterlaugen keine fremden Körper mehr enthielten. Dieser Punkt wurde erst erreicht, lange nachdem durch die Analyse der Substanzen keine Verunreinigung mehr nachgewiesen werden konnte.

Auf die übrigen „Bemerkungen" des Hrn. Thudichum einzugehen, halte ich für ganz überflüssig; nur soviel sei noch gesagt, dass mir früher allerdings nur das abfällige, aber gerechte Urtheil von Dreschfeld[1]) über Herrn Thudichum's Arbeit bekannt war — hätte ich aber selbst damals das Original gekannt, so würde ich erst recht Herrn Parcus zu einer erneuten Untersuchung des Gegenstandes aufgefordert haben, denn solche Arbeiten, wie die des Herrn Thudichum, bringen nicht Licht in eine Sache, sondern nur Verwirrung.

Leipzig, im Januar 1882.

[1]) Maly, Jahresber. f. Thierchemie 1875, S. 204.

Versuch einer Bestimmung des Reactionswerthes der Componenten der Alkohole und Säuren;

von

N. Menschutkin.

II. Ueber den Reactionswerth der Componenten der Säuren.

In der ersten Abhandlung[1]) über diesen Gegenstand habe ich die Methode, den Reactionswerth der Componenten der Alkohole und Säuren zu bestimmen, beschrieben und dieselbe zur Bestimmung des Reactionswerthes der Componenten der Alkohole angewandt. In vorliegender Abhandlung soll dasselbe für die Säuren versucht werden.

Die Zusammensetzung der einbasischen Carbonsäuren lässt sich aus der der Ameisensäure, $H.CO_2H$, durch Substitution des Wasserstoffatoms durch verschiedene Kohlenwasserstoffreste, R, ableiten. Die allgemeine Formel dieser Säuren, $R.CO_2H$, zeigt, dass in ihrer Zusammensetzung die Constante CO_2H und eine Variable R enthalten ist. Die Constante zeigt die Fähigkeit der Säuren, sich mit den Alkoholen zu verbinden, an; der Verbindungscoëfficient der Säuren wechselt unter dem Einflusse der Variablen der Zusammensetzung. Der Verbindungscoëfficient, sowie der Reactionswerth der Variablen werden durch das Decrement oder Increment der Aetherificirungsdata, also durch die Anzahl der Moleküle des sich bildenden Aethers gemessen. Die Einheit, auf welche wir alle Messungen beziehen, sind die Aetherificirungsdata der Ameisensäure, deren Anfangsgeschwindigkeit, sowie die Grenze der Aetherificirung, gleich 100 gesetzt werden; danach rechnet man die experimentellen Daten für die Aetherificirung anderer Säuren um. Vergleiche zwischen den Aetherificirungsdaten der Ameisensäure und denen der übrigen Säuren erlauben die oben gestellten Fragen zu lösen.

1. Primäre einbasische Säuren. Die Aetherificirung der Säuren ist hauptsächlich in ihren Isobutylsystemen

[1]) Dies. Jonrn. [2] 24, 49.

untersucht; von letzteren wird das weiter Gesagte gelten, wenn nicht speciell andere Systeme genannt sind. Folgende sind die Verbindungscoëfficienten der einbasischen primären Säuren mit dem Isobutylalkohol:

		Verbindungscoëfficienten	
		Geschw.	Grenze.
$C^nH_{2n}O_2$	Ameisensäure, CH_2O_2	100	100
	Essigsäure, $C_2H_4O_2$	71,9	104,8
	Propionsäure, $C_3H_6O_2$	66,7	106,9
	Norm. Buttersäure, $C_4H_8O_2$	53,9	108,2
	Norm. Capronsäure, $C_6H_{12}O_2$	53,6	108,7
	Norm. Caprylsäure, $C_8H_{16}O_2$	50,0	110,3
$C_nH_{2n-2}O_2$	Hydrosorbinsäure, $C_6H_{16}O_2$	69,7	110,4
$C_nH_{2n-8}O_2$	Phenylessigsäure, $C_8H_8O_2$	79,1	115,0
	Phenylpropionsäure, $C_9H_{10}O_2$	65,2	112,1

Im Vergleich mit den Verbindungscoëfficienten anderer Säuren sind die der primären Säuren in mancher Hinsicht charakteristisch. Die primären Säuren zeigen die höchsten Geschwindigkeiten; in den angeführten fallen diese nicht unter 50 und sind höher bei den ungesättigten Säuren, als bei den gesättigten mit gleichem Kohlenstoffgehalt. Die Grenzen sind kleiner bei den primären Säuren, als bei den anderen, jedoch kann der Unterschied mitunter sehr klein sein. In der folgenden Abhandlung über den Einfluss des Moleculargewichts auf die Aetherificirung der homologen Säuren wird nachgewiesen, dass das Moleculargewicht einen regelmässigen Einfluss ausübt, was andererseits die Ursache ist, dass man nicht nur für die Isobutylsysteme der Säuren, sondern auch für andere (z. B. Aethylsysteme) fast dieselben Verbindungscoëfficienten findet.

Um die Reactionswerthe der Variablen in den primären Säuren zu ermitteln, werden die Zusammensetzung und die Aetherificirungsdata dieser Säuren mit denen der Ameisensäure verglichen. Die Variablen erscheinen hierbei als Differenzen in der Zusammensetzung, und ihr Reactionswerth wird durch die Differenz in der Anzahl der Moleküle der ätherificirten Säure ausgedrückt. Die Differenz in der Anzahl der Moleküle kann positiv oder negativ ausfallen, was durch das Minus- oder Pluszeichen angegeben wird. Aus der oben angeführten Tabelle der Verbindungscoëfficienten

der primären Säuren können die Reactionswerthe für folgende Variabeln berechnet werden:

Primäre Reste.	Reactionswerthe Geschw.	Grenze.
CH_3	— 28,1	+ 4,8
$(CH_3)\,CH_2 = C_2H_5$	— 33,3	+ 6,9
$(C_2H_5)\,CH_2 = C_3H_7$	— 46,1	+ 8,2
$(C_4H_9)\,CH_2 = C_5H_{11}$	— 46,4	+ 8,7
$(C_6H_{13})\,CH_2 = C_7H_{15}$	— 50,0	+10,3
$(C_4H_7)\,CH_2 = C_5H_9$	— 30,3	+10,4
$(C_6H_5)\,CH_2 = C_7H_7$	— 20,9	+15,0
$(C_6H_5 . CH_2)\,CH_2 + C_8H_9$	— 34,8	+12,1

Die Substitution des Wasserstoffatoms der Ameisensäure durch die primären Reste der Kohlenwasserstoffe erniedrigt die Geschwindigkeit und erhöht die Grenze der Aetherificirung. Die Grösse dieser Veränderungen ist mit der Zusammensetzung der Reste verschieden. Am wenigsten verändernd wirken die Reste der gesättigten Kohlenwasserstoffe, und von diesen übt das Radical CH_3 den kleinsten Einfluss auf die Veränderung der Aetherificirung der Ameisensäure aus. Die Essigsäure, $CH_3 . CO_2H$, unterscheidet sich von allen Säuren durch den hohen Wasserstoffgehalt des Radicals CH_3. Je höher man in der Reihe der homologen gesättigten Säuren aufsteigt, desto entschiedener treten die Veränderungen auf. Mit dem Einfluss des Moleculargewichts auf die Aetherificirung der Säuren befasst sich die folgende Abhandlung. Noch deutlicher werden die Veränderungen, wenn mit der Anhäufung der Kohlenstoffatome sich auch eine Verminderung in der Zahl der Wasserstoffatome hinzugesellt. Folgende Beispiele verdeutlichen den Einfluss des Ueberganges von der gesättigten in ungesättigte Reihen, wobei die Reste primär bleiben.

		Reactionswerthe Geschw.	Grenze.
C_nH_{2n+1}	C_5H_{11}	— 46,4	+ 8,7
C_nH_{2n-1}	C_5H_9	— 30,3	+10,4
C_nH_{2n+1}	C_7H_{15}	— 50,0	+10,3
C_nH_{2n-7}	C_7H_7	— 20,9	+15,0

Diese Zusammenstellungen weisen auf die Rolle des Wasserstoffs bei der Aetherificirung der Säuren hin: der-

selbe vermindert die Grenze der Aetherificirung, welche im Gegentheil durch den Eintritt der ihn substituirenden Kohlenwasserstoffreste erhöht wird. In den Alkoholen haben wir das Gegentheil beobachtet: der Einfluss des Wasserstoffs zeigte sich in der Erhöhung der Grenze, welche in Folge der Substitution des Wasserstoffs durch die Kohlenwasserstoffreste erniedrigt wird. Beide Vorgänge, scheinbar einander entgegengesetzt, erklären sich durch die chemischen Eigenschaften des Wasserstoffs.

2. Secundäre einbasische Säuren. Im Folgenden finden sich die Verbindungscoëfficienten der untersuchten secundären Säuren (auf denjenigen der Ameisensäure berechnet).

		Verbindungscoëfficienten	
		Geschw.	Grenze.
$C_n H_{2n} O_2$	Dimethylessigsäure	43,4	108,2
	Methyläthylessigsäure	30,3	114,8
$C_n H_{2n-2} O_2$	Crotonsäure	19,6	112,3
$C_n H_{2n-10} O_2$	Zimmtsäure	18,7	116,3

Die Verbindungscoëfficienten der secundären Säuren unterscheiden sich von denen der primären Säuren sehr stark hinsichtlich der Geschwindigkeit, sehr wenig jedoch bezüglich der Grenze der Aetherificirung. Die höchste, geradezu exceptionelle Geschwindigkeit in dieser Reihe, die der Isobuttersäure, ist doch bedeutend kleiner, als die bei den primären Säuren beobachtete kleinste Geschwindigkeit (50).

Aus der Tabelle der Verbindungscoëfficienten berechnen sich die folgenden Reactionswerthe für die secundären Kohlenwasserstoffreste R_2CH (oder $R''CH$):

	Reactionswerth	
	Geschw.	Grenze.
$(CH_3)_2 CH = C_3 H_7$	— 53,0	+ 8,2
$(CH_3)(C_2 H_5) CH = C_4 H_9$	— 64,4	+14,8
$(CH_3 . CH) CH = C_9 H_5$	— 80,4	+12,3
$(C_6 H_5 . CH) CH = C_8 H_7$	— 81,3	+16,3

Das angeführte Beobachtungsmaterial lässt nur wenige Zusammenstellungen zu. So zeigt ein Vergleich des Reactionswerthes für Isopropyl mit demjenigen des Propyls,

wie bedeutend die Isomerie dieser Radicale auf die Geschwindigkeit influirt:

	Reactionswerth	
	Geschw.	Grenze.
$(C_2H_5)CH_2 = C_3H_7$	— 46,1	+ 8,2
$(CH_3)_2CH = C_3H_7$	— 53,0	+ 8,2
$(CH_3 . CH)CH = C_3H_5$	— 80,4	+12,3

Der Reactionswerth des Allyls (C_3H_5) ist beigegeben, um den Einfluss zu zeigen, welchen die Entfernung von der Grenzreihe ausübt: wie bei den primären Resten schon beobachtet war, wird hierdurch die Geschwindigkeit erniedrigt, wohingegen die Grenze erhöht wird.

3. Tertiäre einbasische Säuren. Die Verbindungscoëfficienten folgender tertiärer Säuren wurden bestimmt:

		Verbindungscoëffic.	
		Geschw.	Grenze.
$C_nH_{2n}O_2$	Trimethylessigsäure, $C_5H_{10}O_2$	11,8	113,1
	Dimethyläthylessigsäuue, $C_6H_{12}O_2$	4,8	115,4
$C_nH_{2n-4}O_2$	Sorbinsäure, $C_6H_8O_2$	12,9	116,3
$C_nH_{2n-8}O_2$	Benzoësäure, $C_7H_6O_2$	13,9	112,9
	Nitrobenzoësäure, $C_7H_5(NO_2)O_2$	40,1	114,3
	Paratoluylsäure, $C_8H_8O_2$	10,7	119,1
	Cuminsäure, $C_{10}H_{12}O_2$	10,1	118,1

Die Verbindungscoëfficienten der tertiären Säuren weisen die kleinsten Geschwindigkeiten und die höchsten Grenzen unter allen Säuren auf. Der Verbindungscoëfficient der Nitrobenzoësäure, verschieden von anderen, zeigt den Einfluss der Nitrogruppe.

Aus den angeführten Verbindungscoëfficienten können die Reactionswerthe folgender tertiärer Kohlenwasserstoffreste ermittelt werden:

	Reactionswerthe	
	Geschw.	Grenze.
$(CH_3)_3C = C_4H_9$	— 86,5	+ 13,1
$(CH_3)_2(C_2H_5)C = C_5H_{11}$	— 94,4	+ 15,4
$(C_4H_7)C = C_5H_7$	— 87,1	+ 16,3
$(C_5H_5)C = C_6H_5$	— 86,1	+ 12,9
$(C_5H_4 . NO_2)C = C_6H_4(NO_2)$	— 59,9	+ 14,3
$(C_5H_4 . CH_3)C = C_7H_7$	— 89,3	+ 19,1
$(C_5H_4 . C_3H_7)C = C_9H_{11}$	— 89,9	+ 18,1

Die Reactionswerthe der tertiären Kohlenwasserstoffreste enthalten die grössten Decremente der Geschwindigkeiten und die grössten Incremente der Grenzen.

Folgende Zusammenstellungen veranschaulichen den Einfluss der Isomerie.

	Reactionswerthe	
	Geschw.	Grenze.
$(C_2H_5)(CH_3)CH$ = secundäres C_4H_9	— 64,4	+14,8
$(CH_3)_3C$ = tertiäres C_4H_9	— 86,5	+13,1
$(C_4H_9)CH_2$ = primäres C_5H_{11}	— 46,4	+ 8,7
$(C_2H_5)(CH_3)_2C$ = tertiäres C_5H_{11}	— 94,4	+15,4
$(C_6H_5)CH_2$ = primäres C_7H_7	— 20,9	+15,0
$(C_5H_4 . CH_3)C$ = tertiäres C_7H_7	— 89,3	+19,1

Vergleichen wir die Reactionswerthe der angeführten Gruppen, so kommen wir zu den nämlichen Folgerungen, wie bei den secundären Resten. Bei den tertiären Resten vermindern sich die Geschwindigkeiten am stärksten, sowie die Grenzen sich am stärksten erhöhen. Die Unterschiede sind die grössten, wenn man die Reactionswerthe der tertiären Reste mit denen der primären vergleicht, ungeachtet der gesättigten oder ungesättigten Zusammensetzung.

Wir haben im Obigen den Einfluss der Isomerie von Säuren auf deren Aetherificirung studirt, und erstere zunächst auf die verschiedenen Reactionswerthe der Variabeln der Zusammensetzung zurückgeführt. Um einen Schritt weiter zu kommen, soll versucht werden, zu ermitteln, weshalb die isomeren Kohlenwasserstoffreste verschiedene Reactionswerthe besitzen. Diese Aufgabe kann in der Art gelöst werden, dass man die Bildung dieser Kohlenwasserstoffreste in den Säuren, von den einfachsten ausgehend, verfolgt.

Eine solche Methode ist schon bei der Untersuchung der Alkohole angewendet worden, wo wir die Isomerie zunächst auf die Verschiedenheit der Reactionswerthe der Variablen zurückführten; diese letztere wird durch den Nachweis erklärt, dass die Substitution des Wasserstoffs mittelst Methyls (auf welche Substitution die Entstehung aller Kohlenwasserstoffreste aus den ersten Gliedern der Reihen zu-

rückgeführt werden kann), je nach der Ordnung, in welcher diese Substitution erfolgt, einen verschiedenen Reactionswerth des Restes zur Folge hat.

Auf die Säuren angewandt, zeigt diese Methode, dass auch hier die Verschiedenheit des Reactionswerthes der isomeren Kohlenwasserstoffreste auf die nämliche Ursache zurückgeführt werden kann. Wir kommen zu dem wichtigen Schluss, dass in so verschiedenen Classen von organischen Verbindungen, wie es die Alkohole und die Säuren sind, die Bildung der complicirteren Verbindungen aus den einfacheren, ganz analoge Veränderungen hinsichtlich des Fortschreitens gewisser Reactionen, z. B. der Aetherificirung, hervorruft.

Der Uebergang der Ameisensäure durch Einführung des Methyls in die Essigsäure stellt den einfachsten Fall der Bildung einer complicirteren Verbindung aus der einfacheren dar. Folgende Veränderungen im Aetherificirungsvermögen begleiten diese Verwandlung.

	Verbindungscoëfficienten	
	Geschw.	Grenze.
Ameisensäure, $H.CO_2H$	100,0	100,0
Essigsäure, $CH_3.CO_2H$	71,9	104,8

Wie schon mehrmals hervorgehoben, sind Abnahme der Geschwindigkeit und Zuwachs der Grenze der Aetherificirung Folgen der Substitution des Wasserstoffs der Ameisensäure durch Methyl. Diese Substitution bewirkt die kleinste Veränderung der Aetherificirung der Ameisensäure.

Die Alkohole weisen nichts, diesem Uebergange der Ameisensäure in die Essigsäure Analoges auf, und erst zwischen der Essigsäure, $CH_3.CO_2H$, und dem Methylalkohol, $CH_3.HO$, kann man den Effect der weiteren Substitution verfolgen und vergleichen. Zunächst soll die primäre Substitution, die Bildung der primären Kohlenwasserstoffreste, $R.CH_2$, betrachtet werden.

Beim Vergleichen der Aetherificirungsdata der Essigsäure mit denen der Propionsäure können wir den Einfluss der Bildung des Aethyls, $CH_3.CH_2$, aus Methyl auf die Aetherificirung bestimmen.

	Verbindungscoëffic.	
	Geschw.	Grenze.
Essigsäure, $CH_3 . CO_2H$	71,9	104,8
Propionsäure, $CH_3 . CH_2 . CO_2H$	66,7	106,9

Die Differenz — 5,1 in der Geschwindigkeit und + 2,1 in der Grenze entspricht der Verwandlung des Methyls in Aethyl. In der folgenden Abhandlung wird speciell der Fall der Bildung anderer complicirterer primärer Kohlenwasserstoffreste besprochen; ihre Bildung ist von höchst regelmässigen Veränderungen in der Geschwindigkeit, sowie hauptsächlich in der Grenze der Aetherificirung begleitet. Es kann somit die Methylirung verfolgt werden und der Eintritt des Methyls durch die Aenderung in der Anzahl der Moleküle des sich bildenden Aethers bemessen werden. Es fehlt zur Zeit an experimentalem Material, um dasselbe für andere Kohlenwasserstoffreste der Grenzreihe, sowie der ungesättigten Reihen zu bewerkstelligen.

Die primäre Substitution des Wasserstoffs im Methylalkohol, $CH_3 . HO$, durch Methyl und andere Kohlenwasserstoffreste, also die Entstehung der primären Alkohole, ist von analogen, dem chemischen Charakter des Wasserstoffs in den Alkoholen entsprechenden Verwandlungen begleitet. wobei das Moleculargewicht, die Zusammensetzung der Reste den gleichen Einfluss ausüben.

Die secundäre Substitution zweier Wasserstoffatome der Essigsäure, die Bildung secundärer Säuren, bewirkt im Verhalten der entstehenden Säuren Veränderungen in demselben Sinne, wie die primäre Substitution, jedoch treten diese Veränderungen viel deutlicher hervor. Unter sehr vielen secundären Kohlenwasserstoffresten werden wir nur die secundäre Substitution durch zwei Methyle näher betrachten. Der Einfluss solcher Substitution ergiebt sich durch Vergleich der Essigsäure und der Dimethylessigsäure:

	Verbindungscoëffic.	
	Geschw.	Grenze.
Essigsäure, $CH_3 . CO_2H$	71,9	104,8
Dimethylessigsäure, $(CH_3)_2 CH . CO_2H$	43,4	108,2

Die Differenz dieser Aetherificirungsdata, entsprechend dem Eintritt von $2\,CH_3$, ist — 28,5 für die Geschwindigkeit und + 3,4 für die Grenze. Es übt also die secundäre Substitution einen grösseren Einfluss auf die Verminderung der Geschwindigkeit aus, als die primäre Substitution.

Der Einfluss der tertiären Substitution zeigt sich wieder in derselben Richtung, aber noch stärker als der der secundären Substitution, wie sich aus dem Vergleich der Aetherificirungsdata der Essigsäure und der Trimethylessigsäure ergiebt.

	Verbindungscoëfficienten	
	Geschw.	Grenze.
Trimethylessigsäure, $(CH_3)_3C\,.\,CO_2H$	11,8	113,1
Essigsäure, $CH_3\,.\,CO_2H$	71,9	104,8

Der Eintritt von $3\,CH_3$ bewirkt eine Verminderung in der Geschwindigkeit = — 60,1 und eine Erhöhung der Grenze um + 8,3.

Die Betrachtung der Entstehung der secundären und tertiären Alkohole führte uns zu den nämlichen Schlüssen, dass nämlich die secundäre Substitution einen grösseren Einfluss ausübt, als die primäre, und dass der Einfluss der tertiären Substitution auf die Aetherificirung noch beträchtlicher ist.

Diese kurze Auseinandersetzung zeigt, dass man in Bezug auf die Aetherificirung: 1) den Einfluss der Substitution des Wasserstoffs mittelst Kohlenwasserstoffreste durch die Anzahl der Moleküle des sich bildenden Aethers messen kann; 2) dass die genannte Substitution, also die Bildung der complicirteren Verbindungen, aus den einfacheren, bei so verschiedenen Classen der chemischen Verbindungen, wie es die Alkohole und die Säuren sind, verglichen mit dem chemischen Verhalten des substituirten Wasserstoffs, von analogen Veränderungen in der Aetherificirung begleitet wird.

Diese Schlüsse scheinen mir wichtig genug, um bei ihnen noch etwas verweilen zu müssen, und somit die Richtung meiner weiteren Arbeiten anzugeben.

Den Satz, dass die Alkohole und Säuren beim Uebergange aus den einfacheren in complicirtere durch Methy-

lirung, also bei analogen Veränderungen in der Zusammensetzung, auch analoge Veränderungen im chemischen Verhalten zeigen, gedenke ich dadurch zu prüfen, dass ich die Bildung der Amide auf dieselbe Weise, wie ich es für die Bildung der zusammengesetzten Aether gethan habe, verfolgen werde. Die Methode zu einer solchen Untersuchung wurde schon ausgearbeitet, und ist zur Zeit das Studium der Bildung des Acetanilids unter Bedingungen, welche in jeder Hinsicht denen bei der Aetherbildung eingehaltenen identisch sind, abgeschlossen.

In den folgenden Sätzen sind die wichtigsten Ergebnisse dieser Untersuchung in der Sprache der Structurtheorie ausgedrückt:

1. Die Bildung einer Kette von Kohlenstoffatomen, also der Ersatz der Wasserstoffvalenz durch die Kohlenstoffvalenz in der Ameisensäure verursacht eine Verminderung der Geschwindigkeit der Aetherificirung und eine Erhöhung von deren Grenze. Die Grösse dieser Veränderungen wird durch folgende Sätze bestimmt.

2. Die Bildung einer Kette aus zwei Kohlenstoffatomen hat die kleinste Veränderung zur Folge, da in diesem Falle in der Essigsäure, $H_3C\text{-}CO_2H$, die drei Valenzen des einen Kohlenstoffatoms durch Wasserstoff gesättigt sind. Die Bildung einer Kette von mehreren Kohlenstoffatomen kann, von der Essigsäure ausgehend, verschiedenartig erfolgen.

3. Wird an dem einen Kohlenstoffatom der Essigsäure eine Wasserstoffvalenz durch eine Kohlenstoffvalenz ersetzt, wie es bei der Bildung der primären Säuren der Fall ist, so wird wiederum die Geschwindigkeit der Aetherificirung vermindert und deren Grenze erhöht. Bei der Bildung der normalen primären Säuren wird auf jedes in die Kette eintretende Kohlenstoffatom die Grenze der Aetherificirung regelmässig erhöht. So lange die Säure primär bleibt, sind mehrfache, sowie ringförmige Bindungen nur von untergeordnetem Einflusse.

4. Werden in dem einen Kohlenstoffatom der Essigsäure zwei Wasserstoffvalenzen durch zwei Kohlenstoffvalenzen ersetzt, so wird dadurch in den gebildeten secun-

dären Säuren die Geschwindigkeit der Aetherificirung noch mehr vermindert und die Grenze noch mehr erhöht, und diese Veränderungen sind verhältnissmässig intensiver, als die bei der Bildung primärer Säuren sich äussernden. Das sub 3 von der Bildung der Kohlenstoffketten Gesagte trifft auch bei den secundären Säuren zu.

5. Die Verminderung der Geschwindigkeit der Aetherificirung, sowie die Erhöhung deren Grenze erreichen ihr Maximum, wenn alle drei Wasserstoffvalenzen des einen Kohlenstoffatoms der Essigsäure durch Kohlenstoffvalenzen ersetzt werden, wie es bei der Bildung der tertiären Säuren der Fall ist. Ob diese Säuren drei Ketten oder nur eine einzige mit ringförmigen Bindungen enthalten, ist von untergeordneter Bedeutung.

Ueber den Einfluss des Moleculargewichts der Homologen auf den Verlauf der unvollständigen Reactionen;

von

Demselben.

In den Abhandlungen über den Reactionswerth der Componenten der Alkohole und Säuren habe ich die Regeln zu bestimmen gesucht, in welchen sich der Einfluss der Isomerie, Zusammensetzung u. a. m. der genannten Verbindungen auf den Verlauf der Bildung zusammengesetzter Aether äussert. Um diese Regeln zu vervollständigen, erübrigt es, den Einfluss des Moleculargewichts in den homologen Reihen zu ermitteln.

Die Lösung dieser Frage lässt noch die Beantwortung einer anderen zu, nämlich der Frage, wie die Glieder einer homologen Reihe bei unvollständigen Reactionen, wie es die Aetherbildung aus Alkoholen und Säuren ist, nach den Quantitäten in Wirkung treten. Erfolgt eine Reaction vollständig,

so nehmen die Homologen in wechselnden Gewichtsverhältnissen, je nach ihrem Moleculargewicht, daran Theil; so z. B. verbindet sich Brom mit wachsenden Gewichtsmengen der homologen Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe. Man wird erkennen, dass das Gesetz der Homologie auch bei den unvollständigen Reactionen Geltung hat.

Der Einfluss des Moleculargewichts auf die Bildung zusammengesetzter Aether ist verhältnissmässig klein und wird nur bemerkbar, falls die anderen, einflussreicheren Ursachen, theils die chemischen, wie z. B. die Isomerie und die Zusammensetzung, theils physikalische, wie z. B. die Nichthomogenität der Systeme, entfernt oder gleich gemacht sind. Diesen Forderungen gleicher Zusammensetzung, gleicher Structur und der Homogenität der Systeme entsprechen nur die Essigäther der normalen primären Alkohole, und die Isobutyl- oder Aethyläther der normalen primären einbasischen Säuren.

I.

Wenn die Wechselwirkung eines Moleküls Alkohol auf ein Molekül Säure erfolgt ist, so kann man das Ergebniss des Versuchs verschiedenartig ausdrücken. Bislang wurden die Grenzen in Procenten neutralisirter Säure oder Alkohol angegeben. Solche Grenzen werde ich im Folgenden Procentgrenzen nennen; sie geben an, wie viel Moleküle Säure oder Alkohol von 100 Mol., welche in Wechselwirkung treten, neutralisirt sind. Ist z. B. die Procentgrenze des äthylessigsauren Systems 66,57, so heisst das, dass von je 100 Mol. Aethylalkohol und Essigsäure 66,57 Mol. nach eingetretenem Gleichgewicht neutralisirt sind.

Dasselbe Ergebniss lässt sich auch anders ausdrücken: Bei der Reaction des Aethylalkohols auf die Essigsäure wirken 46 Gewichtstheile des ersteren auf 60 Gewichtstheile der letzteren, und die Grenze kann in Gewichtstheilen ausgedrückt werden. Eine solche Grenze nenne ich Gewichtsgrenze. Sind die Moleculargewichte des Alkohols und der Säure eines Systems verschieden, wie es im angeführten Beispiel der Fall ist, so kann die Grenze eines solchen Systems durch die Gewichtsgrenze des Alkohols, sowie durch die

Gewichtsgrenze der Säure ausgedrückt werden. Wenn z. B. 66,57 die Procentgrenze des äthylessigsauren Systems ist, so berechnen sich daraus folgende Gewichtsgrenzen:

$$\text{Gewichtsgrenze des Aethylalkohols} = \frac{66{,}57 \cdot 46}{100} = 30{,}62$$

$$\text{Gewichtsgrenze der Essigsäure} = \frac{66{,}57 \cdot 60}{100} = 39{,}94$$

Die Gewichtsgrenzen können umgekehrt in Procentgrenzen übergeführt werden; die beiden Gewichtsgrenzen geben eine und dieselbe Procentgrenze. Aus den beiden angeführten Gewichtsprocenten des Aethylalkohols und der Essigsäure berechnet sich dieselbe Procentgrenze für das äthylessigsaure System.

$$\text{Aus der Gewichtsgrenze des Alkohols} \quad \frac{30{,}62 \cdot 100}{46} = 66{,}57$$

$$\text{Aus der Gewichtsgrenze der Säure} \quad \frac{39{,}94 \cdot 100}{60} = 66{,}57$$

Die Procentgrenzen der Isobutylsysteme sind in den Ann. Chim. Phys. [5] Bd. 23, 64 mitgetheilt. Die daraus berechneten Gewichtsgrenzen der Säuren, sowie die homologen Differenzen dieser Grenzen sind in folgender Tabelle angegeben:

	Gewichtsgrenzen d. Säuren in den Isobutylsystemen.	Homologe Differenz.
Essigsäure	40,42	
		10,41
Propionsäure	50,83	
		10,34
Norm. Buttersäure	61,17	
		$9{,}90 = \frac{19{,}81}{2}$
Norm. Capronsäure	80,98	
		$10{,}53 = \frac{21{,}07}{2}$
Norm. Octylsäure	102,05	

Wie die Tabelle zeigt, sind die Differenzen in den Gewichtsgrenzen der Säuren für je zwei aufeinander folgende Glieder der homologen Reihe constant. Im Mittel ist die homologe Differenz dieser Grenzen = 10,29. Mit steigendem Moleculargewicht der Säuren kommen immer für jedes CH_2 um 10,29 Gewichtseinheiten grössere Quantitäten dieser Säuren mit dem Isobutylalkohol in Wechselwirkung. Das Gesetz der Homologen trifft also zu. Die bekannte Formel

$$a + nd$$

kann zur Berechnung der Gewichtsgrenzen angewendet werden. a ist die Gewichtsmenge des ersten Gliedes der Reihe, in unserem Falle der Essigsäure, und ist = 40,42. n ist die Zahl der Glieder; da diese Zahl gewöhnlich durch die Zahl der Kohlenstoffatome bestimmt wird, unsere Reihe aber mit Essigsäure beginnt, so werden wir weiter unten statt n immer $(n-2)$ setzen. d ist endlich die homologe Differenz; für unseren Fall = 10,29. Also bekommen wir für die Berechnung der Gewichtsgrenzen der Säuren in ihren Isobutylsystemen folgende Formel:

$$40{,}42 + (n-2) \,.\, 10{,}29.$$

In der folgenden Tabelle geben wir die nach dieser Formel berechneten, sowie die gefundenen Gewichtsgrenzen; der Vollständigkeit halber geben wir auch zwei experimentell noch nicht geprüfte Grenzen.

	Procentgrenzen d. Isobutylsyst.	
	Berechnet.	Gefunden.
Essigsäure	40,42	40,42
Propionsäure	50,71	50,83
Norm. Buttersäure	61,00	61,17
Norm. Valeriansäure	71,20	—
Norm. Capronsäure	81,58	80,98
Norm. Heptylsäure	91,87	—
Norm. Octylsäure	102,16	102,05

Die Uebereinstimmung ist eine vollkommene; die Grösse der Differenzen wird am besten beurtheilt, wenn wir die berechneten Gewichtsgrenzen in Procentgrenzen umrechnen und dieselben mit den gefundenen vergleichen.

	Procentgrenzen d. Isobutylsyst.	
	Berechnet.	Gefunden.
Essigsäure	67,38	67,38
Propionsäure	68,52	68,70
Norm. Buttersäure	69,32	69,52
Norm. Valeriansäure	69,89	—
Norm. Capronsäure	70,33	69,81
Norm. Heptylsäure	70,67	—
Norm. Octylsäure	70,95	70,87

Diese Tabelle zeigt, dass die berechneten Procentgrenzen sich von den gefundenen nicht mehr unterscheiden, als es nach den ermittelten Fehlern der Experimentalmethode[1]) zu erwarten ist.

Somit ist bewiesen, dass zwischen den Grenzen der Isobutylsysteme der primären Säuren und ihrem Moleculargewicht ein Zusammenhang besteht. Dasselbe trifft auch bei den anderen Aethern zu, wie sich aus den Grenzen der Aethylsysteme ergiebt.

Werden die gefundenen Procentgrenzen der Aethylsysteme der primären Säuren (sie sind weiter unten angeführt) in Gewichtsgrenzen der darin enthaltenen Säuren umgerechnet, so besteht auch für diese Grenzen eine constante homologe Differenz von 10,28. Nehmen wir an, dass die homologe Differenz dieselbe ist wie bei den Isobutylsystemen, so berechnen sich nach der Formel

$$33{,}94 + (n - 2) . 10{,}29$$

folgende Gewichtsgrenzen der Säuren in den Aethylsystemen.

	Gewichtsgrenzen d. Säuren in den Aethylsystemen.	
	Berechnet.	Gefunden.
Essigsäure	39,94	39,94
Propionsäure	50,23	—
Norm. Buttersäure	60,52	60,51
Norm. Valeriansäure	70,81	—
Norm. Capronsäure	81,10	80,96
Norm. Heptylsäure	91,39	—
Norm. Octylsäure	101,68	—

Berechnung und Experiment stimmen vollkommen überein, was auch für die berechneten und gefundenen Procentgrenzen zutrifft, wie aus folgender Tabelle erhellt.

	Procentgrenzen d. Säuren in den Aethylsystemen.	
	Berechnet.	Gefunden.
Essigsäure	66,57	66,57
Propionsäure	67,88	—
Norm. Buttersäure	68,77	68,77

[1]) Ann. Chim. Phys. [5] **20.**

	Procentgrenzen d. Säuren in den Aethylsystemen.	
	Berechnet.	Gefunden.
Norm. Valeriansäure	69,42	—
Norm. Capronsäure	69,91	69,80
Norm. Heptylsäure	70,30	—
Norm. Octylsäure	70,61	—

Das Bestehen einer constanten homologen Differenz zwischen den Gewichtsgrenzen der primären Säuren in ihren Aethyl- und Isobutylsystemen, also die Anwendung des Gesetzes der Homologen, ist somit streng bewiesen. Diesen Schluss kann man auch auf die anderen Systeme dieser Säuren ausdehnen, was uns ermöglichen wird, die Grenzen für alle möglichen Systeme dieser Säuren und der primären Alkohole zu berechnen. Die Regeln für solche Berechnungen sind weiter unten gegeben.

Die Procentgrenzen zeigen viel complicirtere Beziehungen unter einander, als die Gewichtsgrenzen. Die ersteren können keine constante homologe Differenz zeigen, da eine solche, wie wir gesehen haben, bei den Gewichtsgrenzen auftritt; folglich ist sie dem Moleculargewicht umgekehrt proportional. Je kleiner das Moleculargewicht der Säure, desto grösser ist die Differenz und umgekehrt; bei hohem Moleculargewicht wird sie wenig bemerkbar. Folglich müssen die Procentgrenzen bei den niedrigeren Gliedern der homologen Reihen grössere Differenzen zeigen, als bei den höheren. Solches habe ich schon bei der Experimentaluntersuchung[1]) bemerkt; jetzt aber, wo wir der berechneten, also von Versuchsfehlern möglichst befreiten, Procentgrenzen uns bedienen können, lassen sich diese Differenzen möglichst genau bestimmen. Dieselben sind in der folgenden Tabelle gegeben.

	Differenzen in d. Procentgrenzen.	
	Aethylsysteme.	Isobutylsysteme.
Essigsäure	—	—
Propionsäure	1,31	1,14
Norm. Buttersäure	0,89	0,80
Norm. Valeriansäure	0,65	0,57

[1]) Ann. Chim. Phys. [5] **23**, 66.

	Differenzen in d. Procentgrenzen.	
	Aethylsysteme.	Isobutylsysteme.
Norm. Capronsäure	0,49	0,44
Norm. Heptylsäure	0,39	0,34
Norm. Octylsäure	0,31	0,28

Wie zu erwarten, sind die Differenzen in den Aethylsystemen grösser als die in den Isobutylsystemen; am grössten würden sie bei den Methylsystemen sich zeigen und sich mit dem Moleculargewicht des Alkohols verkleinern. In beiden angeführten Reihen finden wir das oben Gesagte von den Differenzen zwischen den Procentgrenzen bestätigt; die ersten Glieder der Reihen zeigen die grössten Differenzen, welche dann ziemlich rasch abnehmen. Je höher man in der homologen Reihe steigt, desto kleiner werden diese Differenzen und nähern sich der Null. Daraus folgt, dass in der homologen Reihe der Säuren, von einem gewissen Gliede an, alle die höheren Glieder dieselbe Procentgrenze der Aetherificirung zeigen werden, Bei welchem Gliede die absolute Gleichheit der Procentgrenze anfangen wird, ist nicht leicht zu bestimmen, da die Nichthomogenität der von den höheren Säuren gebildeten Systeme diese Bestimmung ungenau machen wird; auch können durch die Bestimmungsmethode der Aetherificirungsgrenzen ganz kleine Unterschiede nicht angegeben werden.

II.

Die Gewichtsgrenzen der Alkohole ergeben ähnliche Regelmässigkeiten, wie die der Säuren. Zunächst sind die Essigäther verschiedener Alkohole in dieser Richtung zu untersuchen.

Wenn wir die gefundenen Procentgrenzen essigsaurer Systeme in Gewichtsgrenzen der darin enthaltenen Alkohole umrechnen, so zeigt sich bei der Zusammenstellung der Procentgrenzen (dieselbe ist etwas weiter unten gegeben) eine constante homologe Differenz von 9,62. Die Formel

$$30{,}62 + (n - 2) \cdot 9{,}62$$

erlaubt die Gewichtsgrenzen der Alkohole in den Essigsäuresystemen zu berechnen. In den folgenden Tabellen geben

wir berechnete und gefundene Gewichts-, sowie Procentgrenzen der Alkohole in den Essigsäuresystemen. Methylalkohol, welcher bei der Aetherificirung von den anderen Alkoholen stark abweicht, ist nicht in die Tabellen aufgenommen.

	Gewichtsgrenzen d. Alkohole in den Essigsäuresystemen.	
	Gefunden.	Berechnet.
Aethylessigsaures System	30,62	30,62
Propylessigsaures „	40,24	40,11
Butylessigsaures „	49,86	49,86
Norm. amylessigsaures System	59,48	—
„ hexylessigsaures „	69,10	—
„ heptylessigsaures „	78,72	—
„ octylessigsaures „	88,34	—

	Procentgrenzen d. Essigsäuresysteme.	
	Berechnet.	Gefunden.
Aethylessigsaures System	66,57	66,57
Propylessigsaures „	67,06	66,85
Norm. butylessigsaures System	67,38	67,38
„ amylessigsaures „	67,59	—
„ hexylessigsaures „	67,74	—
„ heptylessigsaures „	67,86	—
„ octylessigsaures „	67,95	—

In dieser Tabelle wurde die gefundene Grenze des octylessigsauren Systems nicht aufgenommen, da dieses System unter diesen Bedingungen nicht homogen ist, die Procentgrenze desselben also von den Bedingungen des Versuchs abhängt.

Was die beiden angeführten Tabellen betrifft, so könnte man wörtlich dieselben Bemerkungen daran knüpfen, welche schon hinsichtlich der Grenzen der Säuren gemacht worden sind. Die Tabelle der Gewichtsgrenzen zeigt das Vorhandensein einer constanten homologen Differenz und somit die Anwendung des Gesetzes der Homologen auch in diesem Falle. Die Grösse der angeführten Differenz ist etwas kleiner, als die bei den Säuren gefundene, doch werden wir sehen, dass in manchen Fällen sie der letzteren sich nähert.

Auch die Procentgrenzen der Essigsäuresysteme geben

zu den nämlichen Bemerkungen Anlass, wie die bei den Säuren gemachten. Wieder treffen wir die grössten Differenzen zwischen den Procentgrenzen der ersten Glieder der Reihe an, sodann vermindern sich diese Differenzen ziemlich rasch, aus demselben Grunde, welcher bei den Säuren erörtert wurde. Folgende sind diese Differenzen:

0,49 0,32 0,21 0,15 0,12 0,09

Auch diese Differenzen sind kleiner, als die bei den Säuren gefundenen, und zeigen, dass auch die Grenzen der Essigsäuresysteme höherer Alkohole gleiche Grenzen zeigen werden, und diese Erscheinung wegen kleiner Differenzen schneller eintreten wird, als bei den Säuren. Die Procentgrenzen der Essigsäuresysteme des Heptyl- und Octylalkohols sind einander so nahe, dass sie sich bei dem Versuche als identisch erweisen werden.

Nur ein Merkmal unterscheidet die Grenzenregelmässigkeiten der Alkohole von denen der Säuren. Bei den letzteren war die homologe Differenz zwischen den Gewichtsgrenzen in allen Fällen eine und dieselbe = 10,29. Bei den Alkoholen variirt die homologe Differenz je nach den Säuresystemen. Um diese Differenz in den verschiedenen Aethern aus den bei den Säuren gegebenen Tabellen der Procentgrenzen der Isobutyl- und Aethylsysteme verschiedener Säuren zu ermitteln, sind die Gewichtsgrenzen des Isobutylalkohols und des Aethylalkohols zu berechnen. Bei der Zusammenstellung der berechneten Gewichtsgrenzen würden alle Systeme dieselbe Differenz geben, wenn diese in allen Reihen die gleiche wäre. Dem ist jedoch nicht so, wie aus folgender Tabelle erhellt:

	Gewichtsgrenzen der Alkohole in den betreffenden Systemen.		
	Aethylalkohol.	Isobutylalkohol.	Differenz.
Essigsäuresystem	30,62	49,86	19,24
Propionsäuresystem	31,22	50,70	19,48
Norm. Buttersäuresystem	31,63	51,28	19,65
„ Valeriansäuresystem	31,93	51,71	19,78
„ Capronsäuresystem	32,15	52,04	19,89
„ Heptylsäuresystem	32,33	52,29	19,96
„ Octylsäuresystem	32,48	52,50	20,02

Wie man sieht, variirt die Differenz für $2CH_2$ von 19,24 bis 20,2. Die Regelmässigkeit, mit der diese Veränderung stattfindet, zeigt, dass deren Ursache nicht in den Fehlern der Versuche gesucht werden kann; dieselben sind, da wir von den berechneten Procentgrenzen ausgingen, möglichst eliminirt. Um die Differenz grösser zu nehmen, haben wir sie für $2CH_2$ berechnet. Die homologe Differenz der Gewichtsgrenzen der Alkohole in verschiedenen Säuresystemen ist in folgender Tabelle gegeben.

	Homologe Differ. d. Gewichtsgrenzen d. Alkohole in d. betr. Aethern.
Essigsäureäther	9,62
Propionsäureäther	9,74
Norm. Buttersäureäther	9,82
„ Valeriansäureäther	9,89
„ Capronsäureäther	9,94
„ Heptylsäureäther	9,98
„ Octylsäureäther	10,01

Die homologe Differenz nähert sich allmählich der, welche bei den Säuren gefunden war.

III.

In diesem Abschnitte gedenke ich, die Regeln zur Berechnung der Grenzen verschiedener Alkohole und Säuren zu besprechen. Diese Berechnung gründet sich auf den in den beiden ersten Abschnitten dieser Arbeit ermittelten Regelmässigkeiten in den Gewichtsgrenzen der Alkohole und Säuren in ihren Aethylsystemen, und wird vermittelst der schon oft angewendeten Formel

$$a + nd$$

ausgeführt. Die Buchstaben haben dieselbe Bedeutung wie früher. Die Berechnung kann auf zweierlei Art gemacht werden, vermittelst der Gewichtsgrenzen der Alkohole oder der der Säuren.

a) Aus den Gewichtsgrenzen der Säuren. Um die Grenze eines Systems, aus Alkohol uud Säure bestehend, zu ermitteln, geht man von der Gewichtsgrenze des Essigsäuresystems desjenigen Alkohols aus, welcher in dem System, dessen Grenze man berechnet, enthalten ist. Die Gewichts-

grenzen der Essigsäure in den verschiedenen Alkoholsystemen (*a* der Formel) sind die folgenden:

	Werthe von *a*.
Aethylessigsaures System	39,94
Propylessigsaures „	40,23
Butylessigsaures „	40,42
Amylessigsaures „	40,55
Hexylessigsaures „	40,64
Heptylessigsaures „	40,71
Octylessigsaures „	40,77

Zu einem dieser Werthe wird n mal die homologe Differenz der Gewichtsgrenzen der Säuren, also 10,29, hinzuaddirt.

Beispiel. Es sei die Grenze des butylcapronsauren Systems zu berechnen. Für die Butylsysteme ist $a = 40{,}42$, folglich

$$40{,}42 + 4 . 10{,}29 = 81{,}58$$

Die Gewichtsgrenze des butylcapronsauren Systems ist = 81,58; die Procentgrenze ist $= \frac{81{,}58 . 100}{116} = 70{,}33$.

Die Vorzüge dieser Berechnungsart bestehen darin, dass in allen Reihen der Aether wir eine und dieselbe, gut bestimmte homologe Differenz, 10,29, haben. Der Uebelstand besteht in der Nothwendigkeit, von der theoretischen Gewichtsgrenze der Essigsäuresysteme ausgehen zu müssen, die wegen der Nichthomogenität der Systeme für die höheren Alkohole nicht geprüft werden können.

b) **Aus den Gewichtsgrenzen der Alkohole.** *a* ist in diesem Falle die Gewichtsgrenze des Aethylalkohols in den verschiedenen Säuresystemen:

	Werthe von *a*.
Essigsäureäthyläther	30,62
Propionsäureäthyläther	31,22
Norm. Buttersäureäthyläther	31,63
„ Valeriansäureäthyläther	31,93
„ Capronsäureäthyläther	32,15
„ Heptylsäureäthyläther	32,33
„ Octylsäureäthyläther	32,48

Zu dem geeignet gewählten Werthe von *a* fügt man $(n-2)$mal die homologe Differenz, welche in diesem Falle nicht constant ist, sondern nach der Aetherart variirt. Folgende Tabelle enthält die Werthe von *d*.

	Werthe von d.
Essigsäureäther	9,62
Propionsäureäther	9,74
Norm. Buttersäureäther	9,82
„ Valeriansäureäther	9,89
„ Capronsäureäther	9,94
„ Heptylsäureäther	9,98
„ Octylsäureäther	10,01

Beispiel. Die Grenze des isobutylcapronsauren Systems wurde nach dieser zweiten Methode bestimmt: a ist für den Capronsäureäthyläther = 32.15; d für den Capronsäureäther ist = 9,94, folglich

$$32{,}15 + 2 \cdot 9{,}94 = 52{,}03.$$

Die Procentgrenze ist $= \frac{52{,}03 \cdot 100}{74} = 70{,}31.$

Bei dieser Berechnungsart haben a und d verschiedene Werthe je nach dem System, dessen Grenze man berechnet. Was nun die Werthe von a betrifft, so sind sie ziemlich genau bestimmt, und bei den ersten, sowie bei den letzten Gliedern der Reihe durch das Experiment controlirt. Zur Bestimmung von d sind wenige Experimentaldata vorhanden, und demnach ist ihre Genauigkeit nicht in allen Fällen geprüft. Daher gebe ich der ersten Berechnungsart den Vorzug.

Ob sich die angegebene Methode der Berechnung der Aetherificirungsgrenzen nur auf die Systeme der in den Tabellen angeführten normalen Alkohole und Säuren beschränkt, oder ob sie auch für zusammengesetztere Glieder dieser Reihen der Alkohole und Säuren anzuwenden ist, kann nur durch das Experiment entschieden werden. Approximativ kann für die höheren Glieder der Reihe die Grenze bestimmt werden, falls diese Alkohole und Säuren homogene Systeme geben.

Ich möchte am Schlusse dieses Abschnittes die Hoffnung aussprechen, dass auch in anderen Reihen von Alkoholen und Säuren der Einfluss des Moleculargewichts auf die Aetherificirungsgrenzen in ebenso einfachen, der Berechnung zugänglichen Regelmässigkeiten sich kund geben werde.

IV.

In den vorhergehenden Abschnitten haben wir diejenige Periode der Reaction zwischen normalen Alkoholen und

Säuren studirt, wenn das Gleichgewicht eingetreten ist, welches bedingt wird durch die Gleichheit der Geschwindigkeit einander entgegengesetzter Reactionen, nämlich der Bildung des Aethers aus dem Alkohol und der Säure, und dessen Zersetzung durch das gebildete Wasser. Wir wenden uns jetzt zum Studium des Einflusses des Moleculargewichts der normalen Alkohole und Säuren auf die Geschwindigkeit der Aetherificirung in derjenigen Periode, in welcher das Gleichgewicht noch nicht eingetreten ist.

Auch in Bezug auf die Geschwindigkeit der Aetherificirung werden wir die Procentgeschwindigkeit, also diejenige, welche auf 100 Theile der an der Reaction theilnehmenden Alkohole und Säuren berechnet ist, von der Gewichtsgeschwindigkeit unterscheiden, welche auf die Moleculargewichte der Alkohole und Säuren berechnet ist. Diese Berechnungen werden in derselben Weise ausgeführt, wie es im I. Abschnitt bei den Grenzen erörtert wurde.

1. Einfluss des Moleculargewichts der Alkohole auf die Geschwindigkeit der Bildung essigsaurer Aether. Der Zustand des Gleichgewichts eines aus Alkohol und Säure gebildeten Systems ist, wie schon gesagt, durch die Gleichheit der Geschwindigkeiten der Bildung des Aethers und dessen Zersetzung durch Wasser bedingt. Von dem Beginne der Reaction des Alkohols auf die Säure nimmt die Bildung des Aethers überhand, jedoch findet auch die entgegengesetzte Reaction statt. Indem man experimentell die Geschwindigkeit der Aetherbildung bestimmt, so bestimmt man eigentlich die Differenz der Geschwindigkeiten der genannten Reactionen, die Geschwindigkeiten selbst bleiben aber unbekannt. In jedem Momente der Reaction wechseln diese Geschwindigkeiten, da die Quantitäten der reagirenden Substanzen sich verändern. Jedes Paar, Alkohol und Säure einerseits, andererseits Aether und Wasser, bleiben zwar immer in molecularem Verhältnisse, jedoch vermindert sich die Gewichtsmenge des ersten Paares bis zur Periode des Gleichgewichts, wohingegen die des zweiten Paares wächst. Ist Gleichgewicht eingetreten, so bleiben die Quantitäten der wechselwirkenden Körper unverändert. Wie man sieht, ist

die Reaction der Aetherbildung sehr complicirt — desto wunderbarer ist es, bei Einwirkung normaler Alkohole auf Essigsäure die vollkommenste Identität der verschiedenen Reactionsphasen zu beobachten.

Betrachten wir zunächst die sogenannte Anfangsgeschwindigkeit, brechen wir die Reaction der Alkohole auf Essigsäure nach Verlauf der ersten Stunde ab, so sehen wir, dass die Alkohole die gleiche absolute Procentgeschwindigkeit (im Mittel = 48,75 pCt.) anzeigen. Die Gleichheit der Procentgeschwindigkeiten deutet darauf hin, dass der Einfluss des Moleculargewichts sich auf die Gewichtsgeschwindigkeiten gleichmässig vertheilt. Das Gesetz der Homologen findet auch hier eine Anwendung. Die homologe Differenz der Anfangsgeschwindigkeiten ist = 6,53. Die nach der Formel

$$21{,}52 + (n - 2) \cdot 6{,}53$$

berechneten und gefundenen Geschwindigkeiten sind in folgender Tabelle gegeben:

Anfangsgewichtsgeschwindigkeiten d. Alkohole in essigsauren Systemen.

	Berechnet.	Gefunden.
Aethylalkohol	21,52	21,52
Propylalkohol	28,05	27,90
Butylalkohol	34,58	34,66
Octylalkohol	60,70	60,54

Da die absolute Geschwindigkeit der Aetherbildung, also die Differenz der Geschwindigkeiten zweier Reactionen, dem Gesetze der Homologen gehorcht, so müssen die Geschwindigkeiten der Bildung von Aethern und deren Zersetzung, jede für sich gewonnen, ebenfalls jenem Gesetze folgen. Diese beiden Reactionen müssen, auch in den kleinsten Einzelnheiten, einander vollkommen entsprechen und analoge reciproke Veränderungen während des Verlaufs anzeigen. Bei all der Verwickelung der Processe, welche bei der Aetherbildung statt haben, zeigt sich bei dessen Verlauf die grösste Einfachheit. Noch bemerkenswerther ist folgender Umstand: in welchem Momente man die Reaction unterbrechen mag (bis zum Eintreten der Nichthomogenität im octylessigsauren System), immer stossen wir auf dieselben Regelmässigkeiten.

Nehmen wir z. B. die absoluten Geschwindigkeiten nach vier Stunden und rechnen sie in Gewichtsgeschwindigkeiten um, so finden wir abermals eine homologe Differenz = 8,43.

	Gewichtsgeschw.	Homol. Differenz.
Aethylalkohol	29,31	
		8,36
Propylalkohol	37,67	
		8,53 = 42,64/5
Octylalkohol	80,31	

Es zeigt somit der ganze Verlauf der Aetherbildung bei den primären Alkoholen, sowie die Periode des Gleichgewichts eine Reihe von Regelmässigkeiten. Bei gleichen Bedingungen ist es das Moleculargewicht des Alkohols, welches den Verlauf der Reaction bestimmt.

2. Einfluss des Moleculargewichtes der Säuren auf die Geschwindigkeit der Bildung ihrer Isobutyläther. Die Aetherbildung verläuft bei den normalen Säuren unter noch complicirteren Bedingungen, als es bei den Alkoholen der Fall war, und unterscheidet sich hauptsächlich dadurch, dass bei den Säuren die absoluten Geschwindigkeiten der Aetherbildung nicht gleich sind. Der Einfluss des Moleculargewichts der Säuren zeigt sich in dem Grösserwerden der Anfangsgewichtsgeschwindigkeiten, wobei man jedoch keine Regelmässigkeit bemerkt.

	Anfangsgewichtsgeschw.
Essigsäure	26,61
Propionsäure	30,47
Buttersäure	29,26
Capronsäure	38,37
Octylsäure	44,43

In dem ersten Abschnitte dieser Arbeit wurde gezeigt, dass, sobald die Periode des Gleichgewichts erreicht ist, die Regelmässigkeiten in der Aetherbildung im Zusammenhange mit dem Moleculargewicht der Säuren zum Vorschein kommen.

Die Aufgabe — den Einfluss des Moleculargewichts der Homologen auf den Verlauf unvollständiger Reactionen zu erforschen — ist gelöst; die Anwendung des Gesetzes der Homologen findet eine weitere Anwendung. Diesem Gesetze

gehorchen die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Homologen, sowie ihre vollständigen oder unvollständigen Reactionen.

Petersburg, Februar 1882.

Ueber das Verhalten des Tellurs zu Schwefelsäureanhydrid und zu Schwefelsäurehydraten;

von

Rudolph Weber.

Müller von Reichenstein beobachtete bereits, dass das Tellur in Vitriolöl sich auflöst, und dass letzteres dabei amethystroth sich färbt. Er erblickt in diesem, bei einem anderen Elemente nicht bemerkten Verhalten einen Beweis für die Eigenthümlichkeit des von ihm entdeckten Metalles.

Nach Klaproth's[1]) Beobachtungen bewirken schon geringe Mengen dieses Metalles (1 %) eine sehr intensive Färbung. Dieselbe verschwindet beim Erwärmen unter Bildung eines weissen oxydischen Absatzes, sowie auch beim Verdünnen der Säure mit Wasser, wobei das Tellur in fein zertheiltem Zustande abgeschieden wird.

Diese ersten Untersuchungen lassen die Frage über die Natur dieser rothen Lösung unberührt. Erst Magnus[2]) geht hierauf ein und spricht die Ansicht aus, dass die gefärbte Schwefelsäure metallisches Tellur als solches gelöst enthalte, dass sie der Auflösung des Schwefels und des Selens in jener Säure entspreche, dass eine Oxydation des Tellurs bei diesem Lösungsvorgange nicht stattgefunden habe, dieselbe vielmehr, und zwar unter Entfärbung der Flüssigkeit, erfolge, wenn sie während längerer Zeit der feuchten Luft ausgesetzt bleibe. Schweflige und tellurige Säure treten dann auf.

---

[1]) Crelle's Ann. 1, 98 (1798).
[2]) Pogg. Ann. 10, 492; 14, 328

Dieser Annahme gegenüber machte Fischer[1]) geltend, dass die grosse Farbendifferenz zwischen dem Tellur und jener Lösung auf einen chemischen Vorgang hinweise, dass ein von der Säure gelöstes Oxydationsprodukt des Tellurs wahrscheinlich entstanden sei, welches beim Verdünnen mit Wasser zersetzt werde. Hierfür spricht seiner Auffassung nach der Umstand, dass durch Wasser nicht alles Tellur abgeschieden, vielmehr ein bemerkbarer Antheil (als Oxyd) von der verdünnten Säure zurückgehalten wird.

Dieser Gegenstand ist in der Folgezeit zu einer Streitfrage geworden[2]), welche indessen durch die geltend gemachten Thatsachen ihrer Entscheidung nicht näher geführt worden ist, indem dieselben eine Aufklärung über die Natur des roth färbenden Agens nicht ergeben.

Der Verfasser[3]) hat eine Untersuchung über die bei der Einwirkung von Schwefel und Selen auf durchaus reines, von Hydrat freies Schwefelsäureanhydrid entstehenden Körper ausgeführt, welche sich als aus S_2O_3, $SSeO_3$ bestehend ergaben. Die Existenz dieser Verbindungen, die durch ihre Unlöslichkeit in reinem Anhydrid dargebotene Möglichkeit, sie zu isoliren, liess der Vermuthung Raum geben, dass auch eine analoge Tellurverbindung besteht und diese der Schwefelsäure die amethystrothe Färbung ertheilt.

Die nachstehend dargelegten Thatsachen sind das Ergebniss der nach dieser Richtung angestellten Untersuchung, bei deren Ausführung der Verfasser sich der umsichtigen Beihülfe des Hrn. O. Lerch zu erfreuen hatte.

Die wesentlichste Vorbedingung ist die vollständige Reinheit des Anhydrids. Um es von dieser Beschaffenheit zu erhalten, diente der Apparat, welchen der Verfasser[4]) bei der Untersuchung über die Eigenschaften des reinsten Anhydrids (das erst bei 14,8° zu wasserklaren Krystallen erstarrt und selbst nach monatelanger Erstarrung bei einer wenig höheren Temperatur wieder völlig flüssig wird) ange-

[1]) Pogg. Ann. 12, 153.
[2]) Das. 15, 77; 16, 118.
[3]) Das. 156, 531.
[4]) Das. 159, 313.

wendet hat. Derselbe besteht aus einem 5—8 Mm. weiten, dreischenkelig gebogenen Glasrohre, dessen kürzester Schenkel als Reservoir für das aus Vitriolöl hergestellte, durch Umdestillation gereinigte Anhydrid dient. Sehr vorsichtig wird daraus das Anhydrid in den nach der Einfüllung abgeschmolzenen zweiten Hauptschenkel destillirt, und nachdem es behufs Aufnahme der an der Rohrwand haftenden Antheile von Hydrat zurückgegossen, wiederum destillirt. Nun wird der den grössten Theil beigemischten Hydrats enthaltende kürzeste Schenkel (das Reservoir) abgeschmolzen und darauf vorsichtigst die Destillation in dem zweischenkeligen Rohre vollführt. Es ist merkwürdig, wie leicht dabei etwas Hydrat mit übergeführt wird, und dieses veranlasst die Erstarrung des Destillates, ändert die Eigenschaften des Anhydrids vollständig.

Nun trennt man die Schenkel und trägt fein gepulvertes, völlig trocknes Tellur in kleinen Mengen in das Anhydrid ein, wobei unter Erwärmung eine Einwirkung stattfindet. Zweckmässig ist es, das Anhydrid in ein mit einem sorgfältig eingeriebenen Glasstöpsel versehenes Rohr (80—100 Mm. lang) zu giessen und ein Gefäss mit lauwarmem, desgleichen mit kaltem Wasser zur Hand zu halten.

Das eingetragene Tellurpulver nimmt alsbald eine rothe Farbe an und verwandelt sich in eine zähe Masse. Damit dieselbe nicht Tellur unverändert einschliesst, sollen neue Zusätze erst nach der Umwandlung der früheren erfolgen. Dass dieses geschehen, bekundet die Farbe. Dabei ist mit Vorsicht der geeignete Temperaturgrad, 30°—35°, einzuhalten. Bei zu niederer Temperatur reagirt das Tellur nur langsam auf das Anhydrid, welches dann auch leicht erstarrt, und bei zu starkem Erwärmen erfolgt leicht eine Zersetzung unter Entwicklung von schwefliger Säure. War das Anhydrid völlig frei von Hydrat, so bleibt das über der entstandenen, dunkelrothen Verbindung stehende Anhydrid völlig ungefärbt; hat es dagegen Hydrat enthalten oder während der Operation Wasser aufgenommen, so tritt eine schwächere oder stärkere Färbung in Folge der Löslichkeit jenes Körpers ein.

Nachdem bei Beachtung obiger Cautelen etwa 1—1,5 Grm. Tellur portionsweise eingetragen worden, drückt man die zähe Masse mittelst eines Glasstabes zusammen. Möglichst vermeidet man deren Verbreitung über grössere Glasflächen, da sie schwer davon ablösbar ist. Nachdem das überschüssige Anhydrid abgegossen, der Rest durch Abtropfen möglichst beseitigt ist, verdunstet man das an der Glaswand des oberen leeren Theils der Röhre anhaftende Anhydrid höchst vorsichtig und kühlt dann deren unteren Theil ab. Dadurch wird der rothe Körper fester und lässt sich nun als Continuum mittelst eines Platinspatels aus dem Glase herausheben. Geringe Mengen von Anhydrid haften ihm unvermeidbar an.

Die Eigenschaften dieser Substanz betreffend, so ist dieselbe bei gewöhnlicher Temperatur zähe und wird beim Erkalten starr. Ein krystallinisches Gefüge ist nicht erkennbar. Sie ist nur in dünnen Schichten durchsichtig, zeigt die Amethystfarbe jener fraglichen Tellurlösung. Sie ist höchst zersetzlich, hält sich selbst in zugeschmolzenen Glasröhren bei gewöhnlicher Temperatur nur kurze Zeit. Sie färbt sich schwarz durch ausgeschiedenes Tellur, haucht schweflige Säure aus. Gelindes Erwärmen beschleunigt die Zersetzung. Auf dem Wasserbade erwärmt, verbleibt unter heftiger Entwickelung von schwefliger Säure und von etwas Anhydrid ein graues Gemisch von Tellur und telluriger Säure. Mit Feuchtigkeit zersetzt sie sich unter Bildung jener Produkte momentan; Nebenumstände (Wärme, Menge des Wassers) bedingen deren Mengenverhältniss. Vitriolöl und englische Schwefelsäure lösen sie auf und erhalten die charakteristische Amethystfarbe. Völlig reines Anhydrid löst sie nicht auf. Die Analyse wurde folgendermaassen ausgeführt: Die Substanz wurde, um der Zersetzung möglichst vorzubeugen, in einem kühlen Raume unter Anwendung eines abgekühlten, mit gut schliessendem Glasstöpsel versehenen Rohres gewogen und in einen genügend weiten Porcellantiegel gebracht. Nachdem durch vorsichtiges Erhitzen des Tiegels auf dem Wasserbade die Zersetzung erfolgt war, wurde, um das Tellur vollständig zu oxydiren, verdünnte Salpetersäure zugefügt.

Der Inhalt des Tiegels wurde auf dem Wasserbade eingetrocknet, und die weisse Masse mit einer kleinen Flamme bis zur Beseitigung der verbliebenen Reste Schwefelsäure erhitzt, wobei die tellurige Säure schmilzt. Bei vorsichtiger Operation entstehen dabei keine das Resultat beeinträchtigende Verluste an telluriger Säure. Aus den Mengen der tellurigen Säure wurde der Tellurgehalt der Substanz berechnet. Letzterer ist aus anderen Proben auch auf die Weise direct bestimmt worden, dass eine mit Salpeter- und etwas Salzsäure hergestellte, verdünnte Lösung der gewogenen Substanz mit schwefliger Säure behandelt, das Tellur metallisch gefällt, auf ein tarirtes Filter gebracht und damit gewogen worden ist. Letztere umständlichere Methode führte zu dem gleichen Resultate.

Die Analyse ergab folgende Zahlenbeträge:

Substanz.	Tellurige Säure.	Tellur in Proc.
1,655	1,262	61,00
1,252	0,963	61,53
1,370	1,038	60,61
0,792	0,612	61,81
1,025	0,782	61,45

Die nach der anderen Methode ausgeführte Analyse ergab:

Substanz.	Tellur.	Tellur in Proc.
0,846	0,514	60,40

Diese Zahlen entsprechen der Formel:

$$Te\,SO_3,$$

nach welcher die Zusammensetzung sich berechnet:

Tellur	61,54
Schwefel	15,39
Sauerstoff	23,07
	100,00

Dieser Körper ist also das Analoge der von dem Verfasser früher beschriebenen Schwefel- und Selenverbindungen. Er entsteht unter gleichen Umständen wie diese und zeigt das gleiche Verhalten zu reinem Anhydrid, er ist darin unlöslich und von dem Ueberschusse desselben mechanisch

trennbar. Durch seine Darstellung ist die Reihe dieser eigenthümlichen Verbindungen, welche die Gruppe des Schwefels bei der Einwirkung auf Anhydrid liefert:

$$S_2O_3;\ SeSO_3;\ TeSO_3$$

vervollständigt, und die auf so vielen anderen Motiven beruhende Zusammengehörigkeit jener Elemente findet auch darin wieder einen Anhalt.

Eine überraschende Zufälligkeit ist die prachtvolle Färbung jener Körper, resp. deren Lösungen in anhydridreicher Schwefelsäure. Die Schwefelverbindung hat eine tiefe, gesättigte Lasurfarbe und wirkt auf jene Schwefelsäure sehr stark tingirend. Die im isolirten Zustande weniger intensiv gefärbte Selenverbindung ertheilt der Schwefelsäure, worin sie leicht sich löst, eine sehr schöne smaragdgrüne Farbe, und einen prachtvoll amethystrothen Ton zeigt die Schwefelsäure, worin die Tellurverbindung aufgelöst ist.

Die leichte Zersetzbarkeit im isolirten Zustande ist den drei Verbindungen gemeinsam; die Schwefelverbindung steht obenan; nur in sehr kühlen Räumen ist sie für die Versuchsdauer zu erhalten. In viel Anhydrid enthaltender Schwefelsäure gelöst, ist sie haltbarer. Sehr leicht zerfällt auch die isolirte Tellurverbindung; wesentlich haltbarer ist sie in Lösung, und diese ist wiederum haltbarer als die Lösung der Schwefelverbindung. Am haltbarsten ist die Selenverbindung; sie kann in zugeschmolzenen Glasröhren aufbewahrt werden. Auch ihre grüne Lösung ist ungleich beständiger.

Bemerkenswerth ist auch noch der verschiedene Grad der Zersetzlichkeit jener drei Körper, welcher sich bei der Berührung mit hydratischer Schwefelsäure von verschiedener Concentration ankündigt. Die blaue Schwefelverbindung wird nicht unverändert von englischer Schwefelsäure aufgenommen, es entsteht vielmehr eine gelbbraune Lösung, während sowohl die Tellur- als auch die Selenverbindungen mit ihren charakteristischen Farben darin sich lösen. Bei Verdünnung der englischen Säure zeigte sich nun als die Grenze, bei welcher die Tellurverbindung noch eben, obschon auch nur eine kurze Zeit, sich erhält, eine Säure, welche mit der gleichen Menge Wasser, als sie gebunden enthält, vermischt ist.

Leichter zerfällt die Selenverbindung; die Grenze liegt bei einem Verdünnungsgrade, repräsentirt durch den Zusatz der halben Menge des gebundenen Wassers.

Aus dem Vorstehenden dürfte die von Müller von Reichenstein beobachtete Erscheinung ihre Erklärung finden. Es bildet sich obige Verbindung aus dem Anhydrid, resp. den höheren Hydraten des Vitriolöles sehr leicht; dieselbe löst sich in der überschüssigen Säure auf, färbt sie amethystroth. Sie wird, wie auch im isolirten Zustande, durch Wasser zersetzt; dabei scheidet Tellurmetall sich ab und es entsteht zugleich tellurige Säure.

Englische Schwefelsäure, welche schwerer zersetzt wird, wirkt schwieriger ein. Die Lösung des Tellurs erfolgt schnell bei mässigem Erwärmen.

Ueber das Verhalten des Jods zu Schwefelsäureanhydrid und zu den Schwefelsäurehydraten;

von

Demselben.

Es liegen über diesen Gegenstand nur vereinzelte und überdies mit einander nicht im Einklange stehende Beobachtungen vor.

Bussy[1]) führt an, dass Jod und dieses Anhydrid zu einer blaugrünen Flüssigkeit sich vereinen.

Wach[2]) beschreibt drei verschieden gefärbte Verbindungen, entstehend durch directe Einwirkung von Jod auf Anhydrid (in zugeschmolzenen, knieförmig gestalteten Glasröhren) bei wechselnden Mengenverhältnissen beider Körper. Die am meisten Jod enthaltende sei braun, die an Jod ärmste grün und die zwischen beiden stehende blau gefärbt.

[1]) Ann. chim. phys. [2] 26, 419.

[2]) Schweigg. Journ. f. Phys. u. Chem. 50, 87.

Durch Erhitzen seien sie leicht zersetzbar; die blaue Verbindung gehe unter Verlust von Anhydrid in die braune über.

Nach Fischer's[1]) Angabe haben die blaue und die grüne Verbindung nur ephemere Existenz; die braune allein sei beständig.

Wenn man nun die namhaften Schwierigkeiten, welche die Darstellung des reinen Anhydrids darbietet, gegenüber der früheren, primitiven Herstellungsweise erwägt, so erscheint es nicht zweifelhaft, dass das zu jenen Versuchen verwendete Präparat mit merklichen Mengen von Hydrat behaftet gewesen ist. Darin finden die Abweichungen der älteren Angaben ihre Erklärung, wie es aus Nachstehendem ersichtlich ist.

Die folgenden Versuche wurden mit Präparaten ausgeführt, welche unter Berücksichtigung aller Cautelen hergestellt worden sind.

Sorgfältig getrocknetes Jod wurde in reines, flüssiges Anhydrid gebracht, das in dem einen Schenkel einer knieförmigen Glasröhre enthalten war. Zu dem Ende wurde der zweite Schenkel unten geöffnet und nach dem Einschütten des (gewogenen) Jods wieder zugeschmolzen. Das Anhydrid muss dem Jod gegenüber vorwalten.

Unter gelinder Wärmeentwicklung wird nun das Jod aufgenommen. Aus demselben und einem seiner Menge genau entsprechenden Theile Anhydrid entsteht ein dunkelgrünbraun gefärbtes, dickflüssiges Liquidum, das unter dem ungebundenen, völlig farblos bleibenden Anhydrid zu Boden sinkt, sich mit letzterem nicht mischt, davon sich vielmehr nach wiederholtem Schütteln derart trennt, dass das überschüssige Anhydrid absolut farblos, wie eine Oelschicht, darüber sich ansammelt. Auch durch Erwärmen selbst bis zum Siedepunkte des Anhydrids wird die entstandene Substanz nicht befähigt, mehr Anhydrid zu binden.

Ein Gehalt an Hydrat bewirkt, wenn solcher gering ist, dass das überstehende Anhydrid blau gefärbt erscheint. Ist

---

[1]) Pogg. Ann. 16, 121.

er grösser, so findet keine Ausscheidung des Ueberschusses statt; das Gemisch ist dann blau oder grün.

Von dem überschüssigen reinen Anhydrid lässt sich die theerige Masse der Hauptsache nach durch Abgiessen (in den anderen Schenkel) befreien; durch vorsichtiges Erwärmen der Oberflächenschicht kann man den oben schwebenden Rest beseitigen und das Produkt derart rein darstellen, dass bei der Analyse übereinstimmende Zahlen sich ergeben.

Das Produkt ist dunkel-braungrün gefärbt. Mit reinem Anhydrid vermischt es sich nicht; dagegen nimmt es Jod auf. An der Luft raucht es stark. Es erstarrt, indessen weniger leicht als gewöhnliches Anhydrid, krystallinisch. Beim Erwärmen schmilzt es leicht wieder vollständig. Auf den Siedepunkt des Anhydrids erhitzt, entweicht daraus ein Theil des letzteren; allein es findet eine vollständige Scheidung nicht statt.

Die Zusammensetzung kann einfach durch Ermittelung der Menge Anhydrid festgestellt werden, welche eine gewisse Quantität Jod zu binden vermag. Zu dem Ende wurde das Anhydrid in obiger Weise unter Anwendung eines etwa 6 Mm. weiten Rohres rein dargestellt; es wurde dann von dem leeren Schenkel etwa der halbe untere Theil abgetrennt, nun eine zur Bindung des Anhydrids nicht ausreichende Menge trocknen Jods eingetragen und das Rohr dann wieder zugeschmolzen. Nachdem durch Schütteln und Erwärmen die Vereinigung, durch Stehen die Trennung vom überschüssigen Anhydrid erfolgt war, wurde letzteres in den anderen Schenkel abgegossen, und der oben schwebende geringe Rest, sowie der an der Rohrwand anhaftende mittelst einer kleinen Flamme verdunstet. Dann wurde das Rohr einige Centimeter über der Flüssigkeit abgeschnitten und behufs der Wägung rasch in ein mit einem dichten Glasstöpsel versehenes Rohr gebracht.

Es ergaben sich folgende Zahlen:

Jod.	Daraus entstandener Körper.	Jod in Proc.
1,345	3,890	34,57
1,268	3,709	34,18

Jod.	Daraus entstandener Körper.	Jod in Proc.
1,364	3,969	34,36
1,264	3,660	34,53
1,556	4,463	34,86

Bemerkenswerth ist es, dass die Bestandtheile dieses vom überschüssigen Anhydrid mechanisch sich abscheidenden Körpers in einem bestimmten, einfachen Verhältnisse zu den Aequivalentgewichten derselben stehen. Dasselbe drückt sich nämlich durch die Werthe: $1J_2$ zu $6SO_3$ aus. Ein diesem Mischungsverhältnisse entsprechender Körper würde enthalten:

Anhydrid	65,41
Jod	34,59
	100,00

Die Eigenart der Bildung dieses Körpers, die spontane, so vollständige Abtrennung von dem Ueberschusse des Anhydrids, die Farbe, welche von der seiner Bestandtheile erheblich abweicht, die Zusammensetzung, welche zu den Aequivalenten seiner Conponenten in einem einfachen Zahlenverhältnisse steht: weisen auf das bestimmteste darauf hin, dass die Vereinigung beider Körper eine innigere ist, als bei einer gewöhnlichen Auflösung, einer einfachen Mischung. — Dennoch ist diese Vereinigung eine lockere, denn bereits bei dem Siedepunkte des Anhydrids trennt sich, wie oben bemerkt, ein Theil desselben ab.

Jod und Anhydrid vereinigen sich noch in zwei anderen Gewichtsverhältnissen zu Körpern, bei welchen die Bindung eine entschieden intensivere ist, deren Zusammensetzung wiederum, und zwar noch einfacheren Aequivalentverhältnissen entspricht. Sie entstehen beim Erhitzen des ersteren.

Erwärmt man die beschriebene Substanz etwas über den Siedepunkt des Anhydrids (46,2°), so trennt ein gewisser Theil desselben sich leicht ab; dann aber tritt ein durch die wesentlich grössere Stabilität des verbleibenden Körpers sich charakterisirendes Stadium ein. Dasselbe liegt innerhalb der Temperaturregion von 80°—100°.

Um die Vorgänge zu verfolgen, wurde der eine Schenkel

der knieförmigen Glasröhre, in welcher sich eine gewogene Menge Jod neben einer ausreichenden Quantität von Anhydrid befand, in einem Wasserbade während längerer Zeit auf constante, dem Siedepunkte des Wassers nahe liegende Temperaturen erhitzt, und der andere Schenkel mit kaltem Wasser umgeben. Dabei geht der grössere Theil des unter solchen Verhältnissen sich abtrennenden Anhydrids leicht über; eine längere Dauer der Erhitzung ist zur Ueberführung des Restes nothwendig.

Nach 1—$1^1/_2$ stündiger Erhitzung wurde, um die Zusammensetzung des verbliebenen Körpers zu untersuchen, der Rohrschenkel abgetrennt und, wie oben beschrieben, gewogen. Die Gewichtsdifferenz ergiebt die Menge des vom Jod zurückgehaltenen Anhydrids.

Es ergaben sich folgende Zahlen:

Temperatur.	Zeitdauer.	Jod.	Gewicht d. Verbindung.	Anhydridgehalt in Proc.
90°	$1^1/_2$ Stunde	1,056	1,697	37,17
95°—100°	1 „	1,338	2,187	38,81
95°— 97°	$^3/_4$ „	1,348	2,173	37,97
95°—100°	1 „	1,392	2,265	38,50

Es lassen diese Zahlen die nahe Uebereinstimmung der Zusammensetzung der Körper erkennen, welche bei obiger Variation der Temperatur und der Erhitzungsdauer entstehen.

Die Mengen der Bestandtheile stehen in dem einfachen Verhältnisse der Aequivalentgewichte, welches den Werthen für $1J_2$ und $2SO_3$ entspricht. Die hiernach berechnete procentische Zusammensetzung würde sein:

Anhydrid	38,67
Jod	61,33
	100,00

Dieser Körper ist bei gewöhnlicher Temperatur dickflüssig, zähe; beim Erwärmen wird er dünnflüssiger. Er ist rein braun gefärbt und nur in dünnen Schichten durchsichtig. An der Luft stösst er Nebel aus und zersetzt sich mit Wasser unter heftiger Reaction und Ausscheidung von Jod. Schwefelsäure geht in Lösung; andere Körper treten dabei nicht

auf. Beim Erhitzen auf 100° entwickeln sich daraus keine Dämpfe von Jod; in reichlichem Maasse dagegen erscheinen sie, wenn eine freies Jod enthaltende Röhre auf die gleiche Temperatur gebracht wird.

Die durch ein so einfaches Zahlenverhältniss der Aequivalente sich ausdrückende Zusammensetzung, die Stabilität des Körpers selbst bei so weit über dem Siedepunkte des Anhydrids liegenden Temperaturen motiviren die Auffassung, dass mit der Annahme einer einfachen Mischung, resp. Auflösung diese Eigenschaften und Erscheinungen sich nicht in Einklang bringen lassen; hier handelt es sich vielmehr um eine festere Bindung.

Wird dieser Körper nun einer namhaft höheren Temperatur ausgesetzt, so entweicht wiederum ein Theil des Anhydrids. Die Zersetzung aber schreitet langsam vorwärts. Auf 130° während ca. $1^1/_2$ Stunden erhitzt, betrug der Gehalt an Anhydrid noch 31 %. — Wenn nun die Erhitzung auf eine dem Siedepunkte des Jods nahe liegende Temperatur, 160° bis 170°, gesteigert wird, so findet auch dann keine totale Ausscheidung des Anhydrids statt, sondern es verbleibt ein Körper von bestimmter Zusammensetzung, dem einfachsten Verhältnisse der Aequivalentgewichte: $1J_2$ zu $1SO_3$ entsprechend.

Wie bei den beiden ersten Körpern wurde auch hier die Zusammensetzung aus der Zunahme des Gewichtes des Jods ermittelt, welche durch das bei jener Temperatur davon zurückgehaltene Anhydrid entstanden ist. Zu diesen Versuchen diente ein Oelbad.

Folgende Zahlen ergaben sich:

Temperatur.	Dauer der Erhitzung.	Jod.	Daraus entstandene Verbindung.	Anhydrid in Proc.
165°—170°	$1^1/_2$ Stdn.	1,452	1,904	23,73
170°—173°	$1^1/_4$ „	1,370	1,817	24,60
170°—172°	$1^1/_4$ „	1,369	1,811	24,46
170°—175°	1 „	1,364	1,792	23,89

Ein dem Aequivalentverhältnisse $1J_2$ zu $1SO_3$ entsprechend zusammengesetzter Körper würde bestehen aus:

Anhydrid	23,96
Jod	76,04
	100,00

Dieser Körper ist bei gewöhnlicher Temperatur fest; er sieht dem Jod ähnlich, zersetzt sich mit Wasser, indessen unter wesentlich schwächerer Reaction, als die beiden anderen. Bei 160°—170° findet eine Verflüchtigung in geringem Maasse statt; bei höherer Temperatur geht die Destillation, wohl unter partieller Zersetzung, vor sich.

Die Stabilität dieses Körpers bei mehr als 100° über dem Siedepunkte des Anhydrids liegenden Temperaturen bekundet einen Grad der Bindung, welcher die Annahme einer einfachen Auflösung nicht wahrscheinlich macht.

Keiner von diesen drei Körpern zeigt die intensiv blaue oder grüne Farbe der in den citirten Arbeiten von Wach und Fischer beschriebenen. Wie nachstehend näher dargelegt werden soll, entstehen solche Produkte nicht aus reinem, sondern nur aus Hydrat enthaltendem Anhydrid, welches dem Jod gegenüber vorwalten muss.

Ein prachtvoll blau gefärbtes Produkt entsteht bei der Einwirkung von wenig Jod auf Anhydrid, welches nur geringe Mengen von Hydrat beigemischt enthält. Der unbedeutende Hydratgehalt, welcher in dem mit nicht besonderer Sorgfalt hergestellten Anhydrid sich befindet, genügt, um diese Erscheinung hervorzurufen. Der blaue Körper löst sich in dem flüssigen Anhydrid leicht auf, geht beim Erstarren in dessen Krystalle über. Ein mit Hydrat gemischtes Anhydrid, dessen totaler Gehalt an SO_3 auf 97,11 % sich beziffert, färbt sich bei einem geringen Zusatze von Jod prächtig blau. Selbst das von dem Verfasser früher beschriebene Hydrat[1]) $4\,SO_3.H_2O$, welches 94,68 % SO_3 enthält, wird durch Jod noch blau gefärbt.

Wächst der Gehalt an Hydrat, so geht allmählich die blaue Farbe in die smaragdgrüne über. Wiederum löst sich das färbende Agens leicht in der flüssigen Masse auf und tritt auch in die Krystalle derselben ein. Bei noch weiter

[1]) Pogg. Ann. 159, 313.

gesteigertem Gehalte an Hydrat vermindert sich die Reinheit des Farbentons, welcher, die Mischfarben durchschreitend, schliesslich in reines Braun übergeht. Eine der Grenze des Farbenüberganges zu Braun nahe stehende Säure zeigte einen totalen Gehalt von 91,40 % an SO_3. Es nähert derselbe sich dem Mitscherlich'schen Hydrate $2\,SO_3.H_2O$, welches 89,82 % SO_3 enthält.

In der gewöhnlichen rauchenden Schwefelsäure löst das Jod sich schon in der Kälte leicht und zwar mit brauner Farbe auf. Eine solche Lösung, vorausgesetzt, dass sie mit Jod nicht übersättigt ist, färbt sich beim Erhitzen grün und nimmt erst nach einiger Zeit den braunen Farbenton wieder an.

In englischer Schwefelsäure löst das Jod sich nur in geringer Menge; stark erhitzte Säure nimmt beim Eintragen von Jod den manchen Jodlösungen eigenthümlichen rosa Ton an. Diese Säure kann mit den vorstehend beschriebenen braunen Jodlösungen vermischt werden.

Bedingung für die Entstehung der blauen und grünen Körper ist das Vorwalten des Anhydrids gegenüber dem Jod. Durch vermehrten Zusatz von Jod nimmt das azurblau gefärbte Produkt schliesslich eine braune Farbe an.

Zur vorläufigen zahlenmässigen Ermittelung eines solchen Verhältnisses wurden gewogene Mengen des Hydrates $4\,SO_3.H_2O$ mit so viel Jod nach und nach versetzt, bis die rein braune Farbe auftrat. Es waren erforderlich für:

Hydrat.	Jod.
5,550	2,150
5,345	1,925

Diese Mengen stehen in dem Aequivalentverhältnisse:

$$2\,(4\,SO_3\,H_2O) \text{ zu } 1\,J_2,$$

woraus sich die Gruppen bilden lassen:

$$6\,SO_3\,1\,J_2 \text{ und } 2\,(SO_3\,H_2O).$$

Der Verfasser ist mit der Ermittelung dieser Verhältnisse beschäftigt, behält sich weitere Mittheilungen vor.

Berlin, im März 1882.

Ueber Knallquecksilber;

von

E. Carstanjen und A. Ehrenberg.

Wenn das Knallquecksilber ein Derivat des Methans ist, der Art, dass in letzterem 2 H-Atome durch ein Atom Quecksilber, eins durch das Radical NO_2 und das letzte durch Cyan ersetzt ist, wie es Kekulé zuerst angenommen hat, so liegt die Frage nahe, ob das Cyan durch eine Stickstoff-, oder durch eine Kohlenstoffaffinität an das Sumpfgas-Kohlenstoffatom gebunden ist. Wir neigten uns zu der Ansicht, dass das erstere der Fall sei, angesichts der Thatsache, dass aus Knallquecksilber durch wenig eingreifende Reactionen Fulminursäure und aus dieser durch Nitriren Trinitroacetonitril entsteht. Aus diesem letzteren Körper bildet sich bekanntlich leicht die Ammonium-Verbindung des Nitroforms. Unter der Voraussetzung also, dass das Cyan des Trinitroacetonitril unverändert aus dem Knallquecksilber in diese Verbindung übergegangen ist, wäre auch schon im Knallquecksilber Bindung des Cyanstickstoffatoms an das Methankohlenstoffatom anzunehmen. Da analoge Verbindungen durch Einwirkung von Säuren unter Abspaltung des Cyankohlenstoffatoms als Ameisensäure zersetzt zu werden pflegen, so unternahmen wir zunächst, die Einwirkung von Säuren auf das Knallquecksilber zu studiren.

Ueber das Verhalten von Knallquecksilber zu Säuren liegen nur die folgenden älteren Angaben vor:

Howard[1]) fand, dass wässerige Salzsäure Knallquecksilber ohne beträchtliche Gasentwickelung zersetze in Quecksilberchlorid und oxalsaures Quecksilberoxydul; mässig verdünnte Schwefelsäure scheide 84% eines nicht verpuffenden weissen Pulvers ab, bestehend aus oxalsaurem Quecksilberoxydul mit Quecksilber (schwefelsaures Quecksilberoxydul nach Berthollet); erhitzte Salpetersäure gebe Kohlensäure,

[1]) Philos. Transact. 1800.

Essigsäure und salpetersaures Quecksilberoxyd. — Nach Thénard[1]) erzeugt Salzsäure Quecksilberchlorid und Salmiak. — Nach Ittner bildet sich reichlich Blausäure.[2])

Einwirkung von Salzsäure auf Knallquecksilber.

Wir haben je 100 Grm. etwas feuchtes Knallquecksilber in 300 Grm. conc. reiner Salzsäure unter Erwärmen eingetragen. Es entwickelt sich nur Anfangs eine geringe Menge Blausäure, dagegen reichlich während der ganzen Operation Kohlensäure.

Die Lösung, welche Anfangs viel Quecksilberchlorür abscheidet, wird beim Erwärmen allmählig klar und hinterlässt nach dem Verdampfen eine etwas zerfliessliche Salzmasse, welche in kaltem Wasser leicht löslich ist. Mit kaustischen Alkalien giebt diese Lösung einen schwarzen Niederschlag. Die verdünnte Lösung wurde durch Schwefelwasserstoff vom Quecksilber befreit und im Wasserbad zur Trockene verdampft. Die trockene Salzmasse löste sich in warmem Alkohol vollständig auf, und die heisse alkoholische Lösung schied beim Erkalten reichlich prachtvolle nadelförmige Krystalle ab. Die alkoholische Mutterlauge gab bei weiterem Verdampfen bis zum letzten Tropfen dieselben Krystalle. — Durch Platinchlorid wurde auch die alkoholische Lösung durchaus nicht gefällt, Salmiak war also selbst in Spuren nicht entstanden. Die lichtbeständigen Krystalle zeigten den Schmelzpunkt 151°, sie erwiesen sich bei der qualitativen Prüfung als frei von Kohlenstoff. In Wasser und Alkohol sind sie leicht löslich; beim Verdampfen dieser Lösungen krystallisiren sie aus Wasser in rhombischen Tafeln, aus Alkohol in den oben erwähnten langen Nadeln. Die wässerige Lösung entfärbt augenblicklich ammoniakalische Kupferlösung, versetzt man sie mit Quecksilberchlorid und fügt dann ein Alkali zu, so entsteht ein schwarzer Niederschlag. — Aussehen und Reactionen des Körpers sprechen für salzsaures Hydroxylamin.

---

[1]) Ann. chim. phys. 44, 181.

[2]) Gmelin's Handb. Bd. 5, S. 38.

Die Analyse hat diese Annahme bestätigt:

0,6605 Grm. Subst. gaben 1,3525 Grm. AgCl = 0,33459 Grm. Cl = 50,658 % Cl.

0,5088 Grm. Subst. gaben 1,0585 Grm. AgCl = 0,26185 Grm. Cl = 51,464 % Cl.

0,6598 Grm. Subst. gaben (mit chromsaurem Blei verbrannt) = 0,3480 Grm. H_2O = 0,03867 Grm. H = 5,868 % H.

0,2440 Grm. Subst. gaben 41,9 Ccm. N bei 760,5 Mm. Bar. und 11,5° = 0,049629 Grm. = 20,340 % N.

0,2505 Grm. Subst. gaben 42,9 Ccm. Stickstoff bei 761,5 Mm. Bar. und 12,5° = 0,050731 Grm. = 20,252 % N.

Berechnet sind für salzsaures Hydroxylamin:

Cl	=	51,080 %
H	=	5,755 „
N	=	20,143 „

Ein Versuch die Stickstoffbestimmung mit Natronkalk auszuführen gab ein viel zu niedriges Resultat; offenbar war gasförmiges Hydroxylamin in die vorgelegte Salzsäure übergegangen und hatte sich der Fällung durch Platinchlorid entzogen.

Die Bildung des salzsauren Hydroxylamins aus dem Knallquecksilber ist nicht ganz einfach zu deuten. Wollte man annehmen, es bilde sich zunächst aus dem Knallquecksilber Nitromethan, indem Quecksilber und Cyan durch Wasserstoff ersetzt würden, das Quecksilber als Chlorid gelöst und das Cyan als Blausäure ausgetrieben, oder auch zuerst in Oxalsäure übergeführt und diese dann als Kohlensäure und Kohlenoxyd oder Ameisensäure entfernt, — das Nitromethan ginge dann in bekannter Weise durch Salzsäure in das Hydroxylaminsalz über, so widerspricht dem doch die nur sehr geringe Blausäureentwickelung und andererseits das absolute Nichtauftreten von Ammoniaksalz, welches sich bei einem etwaigen Uebergang von Cyan in Oxalsäure nothwendig hätte bilden müssen. Noch entscheidendere Bedenken gegen diese Auffassung der Reaction giebt aber der nachfolgende Versuch: 50 Grm. trockenes Knallquecksilber wurden nach oben beschriebenen Verfahren behandelt, sie gaben 16,5 Grm. vollkommen reines salzsaures Hydroxylamin. Unter der Annahme, dass nur die Nitrogruppe zur

Hydroxylaminbildung beiträgt, konnten nach der Berechnung nur 12,23 Grm. salzsaures Hydroxylamin erhalten werden. Offenbar ist also auch ein Theil des von Cyan herrührenden Stickstoffs zur Hydroxylaminbildung verwendet worden. Wir hoffen durch spätere Untersuchungen, namentlich durch quantitative Bestimmung der bei der Reaction auftretenden Gase, den Verlauf klar stellen zu können.

Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Knallquecksilber.

In die concentrirte wässerige (rauchende) Lösung von Bromwasserstoffsäure (durch Zersetzung von Bromphosphor mit Wasser dargestellt) wurde Knallquecksilber vorsichtig eingetragen. — Unter starker Erwärmung trat Lösung und gleichzeitig Abscheidung von Quecksilberbromür ein. Letzteres verschwand allmählig wieder und während des ganzen Eintragens entwichen Ströme von Kohlensäure. Die eingedampfte bromwasserstoffsaure Lösung hinterliess ein sehr zerfliessliches Salz, welches in Wasser gelöst und mit Schwefelwasserstoff zur Entfernung des Quecksilbers behandelt wurde. Die vom Schwefelquecksilber abfiltrirte Lösung wurde zur Trockne verdampft, und der Rückstand mit heissem Alkohol behandelt. Er löste sich vollständig, und die alkoholische Lösung schied beim Erkalten sehr schöne hexagonale glänzende Tafeln ab, welche abfiltrirt und unter dem Exsiccator getrocknet wurden. Letzteres ist nöthig, da das Salz hygroskopisch ist. — Dampft man die alkoholische Mutterlauge weiter ein, oder versucht man das ursprünglich ausgeschiedene hexagonale Salz noch einmal aus kochendem Alkohol umzukrystallisiren, so bräunt sich die alkoholische Lösung unter Ausscheidung von Brom und scheidet eine Salzmasse von fast amorphen Ansehen ab, welche sich bei näherer Untersuchung als Bromammonium erwies. Beim weiteren Eindampfen scheiden sich nur wenig hexagonale Tafeln des ursprünglichen Salzes, neben viel Bromammonium ab. Die ursprüngliche alkoholische Lösung entwickelt auf Zusatz von verdünnter Natronlauge kein Ammoniak. Auch hier ist also bei der eigentlichen Reac-

tion kein Ammoniaksalz entstanden. Die hexagonalen Tafeln sind bromwasserstoffsaures Hydroxylamin; sie zeigen analoge Reactionen, wie die salzsaure Verbindung gegen ammoniakalische Kupferlösung und gegen Quecksilberchlorid bei Zusatz von Alkalien. Das Salz ist zerfliesslich und lässt sich daher aus Wasser schlecht umkrystallisiren. Aus Alkohol krystallisirt und unter dem Exsiccator getrocknet, schmilzt es bei 140°, und bei der Analyse gaben:

0,9543 Grm. Substanz 1,5780 Grm. AgBr = 0,6711 Grm. Br = 70,323 % Br.

Berechnet für bromwasserstoffsaures Hydroxylamin 71,140 % Br.

Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf Knallquecksilber.

In rauchende Jodwasserstoffsäure (aus Jodphosphor) wurde Knallquecksilber in der Kälte eingetragen. Unter Erwärmen erfolgte sofortige klare Lösung, während Kohlensäure in Strömen entwich. Beim Versuch, diese Lösung durch Verdampfen der überschüssigen Jodwasserstoffsäure zu concentriren, schied sich massenhaft Jod ab. Aus der stark mit Wasser verdünnten Lösung konnte das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff nicht vollständig gefällt werden. Es fiel stets ein pomeranzengelber Niederschlag von Quecksilberjodid, Quecksilberjodür und Schwefelquecksilber aus.

Zur Vermeidung dieser Uebelstände wurden zwei Wege versucht. Einmal verdampften wir die überschüssige Jodwasserstoffsäure unter Zusatz von amorphem Phosphor, lösten dann, nachdem der syrupdicke Rückstand nicht mehr rauchte, in sehr viel Wasser und fällten das Quecksilber mit Schwefelwasserstoff, was unter diesen Umständen gelang. Die vom Schwefelquecksilber abfiltrirte Lösung wurde dann unter Einleiten von Schwefelwasserstoff zur Trockene verdampft und hinterliess ein Salz, welches als reines Jodammonium erkannt wurde. Da wir vermutheten, dass etwaiges jodwasserstoffsaures Hydroxylamin durch Eindampfen mit Jodwasserstoffsäure zersetzt würde, so suchten wir vor allem diese letztere unschädlich zu machen. Wir neutralisirten die ur-

sprüngliche Lösung von Knallquecksilber in Jodwasserstoffsäure fast vollständig mit kohlensaurem Kali, (die Reaction blieb ganz schwach sauer) und entfernten aus der stark verdünnten Lösung das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff; im Filtrat wurde nach Verjagen des Schwefelwasserstoffs die aus dem Jodquecksilber der Doppelverbindung neu entstandene Jodwasserstoffsäure wiederum mit kohlensaurem Kali neutralisirt und nun die Lösung verdampft. Beim Ausziehen des trockenen Rückstandes mit Alkohol blieb ein grosser Theil des Jodkaliums ungelöst, es hat uns aber nicht gelingen wollen, von dem gelösten Jodkalium die anderen jodwasserstoffsauren Salze vollständig zu trennen. Jodammonium ist in der alkoholischen Lösung jedenfalls enthalten, wahrscheinlich aber auch jodwasserstoffsaures Hydroxylamin. Die Lösung scheidet aus Kupfervitriol schneeweisses Kupferjodür ab, ohne dass freies Jod aufträte, wie wir uns durch Schütteln mit Schwefelkohlenstoff überzeugten. Reines Jodammonium giebt unter denselben Umständen sehr deutliche Jodreaction. Dass ein reducirendes Product (jodwasserstoffsaures Hydroxylamin) gebildet war, zeigt auch die theilweise Entfärbung einer stark ammoniakalischen Kupferlösung, welche letztere durch Jodammonium oder Jodkalium gar nicht verändert wird.

Einwirkung der Schwefelsäure auf Knallquecksilber.

Verdünnte Schwefelsäure 1:5 wirkt in der Kälte fast gar nicht auf Knallquecksilber ein. Trägt man dagegen in eine kochende Lösung von derselben Concentration nach und nach Knallquecksilber ein, so erfolgt unter starker Gasentwickelung Reaction. Es scheidet sich ein sehr schwerer weisser Niederschlag von anderem Aussehen als Knallquecksilber ab, das entwickelte Gas ist wesentlich Kohlensäure. Wir haben bisher versäumt, die Menge des ausgeschiedenen schweren Quecksilbersalzes im Verhältniss zum angewandten Knallquecksilber zu bestimmen, glauben aber, dass die Howard'sche Angabe von 84% zu hoch ist; wir werden die

Bestimmung baldmöglichst nachholen. Howard's Angabe, dass oxalsaures Quecksilberoxydul gebildet werde, können wir mit der Berthollet'schen Correctur (dass nämlich nicht metallisches Quecksilber, sondern schwefelsaures Quecksilberoxydul gleichzeitig auftritt) vollständig bestätigen. Der schwere Niederschlag mit kohlensaurem Natron ausgekocht, (wobei er sich schwärzt) giebt eine Lösung, welche nach dem Ansäuren mit Essigsäure durch Gypswasser einen starken Niederschlag von oxalsaurem Kalk liefert. Die abfiltrirte schwefelsaure Lösung wurde durch Schwefelwasserstoff von Quecksilber befreit und durch Eindampfen concentrirt, sie zeigt alle Reactionen der Hydroxylaminsalze, entfärbt z. B. stark ammoniakalische Kupferlösung; gleichzeitig enthält sie aber bedeutende Mengen von schwefelsaurem Ammoniak. Letzteres vom Hydroxylaminsalz zu trennen ist sehr schwierig; in Wasser sowohl, wie in Alkohol, sind beide Salze beinahe in gleichem Maasse löslich. Wir haben daher, um wenigstens die Bildung von schwefelsaurem Hydroxylamin mit Sicherheit zu constatiren, die schwefelsauren Salze durch Chlorbaryum in die chlorwasserstoffsauren Verbindungen übergeführt, diese nach dem Verdampfen in Alkohol gelöst, durch überschüssiges Platinchlorid den Platinsalmiak abgeschieden und endlich das salzsaure Hydroxylamin in characteristischer Form, dem richtigen Schmelzpunkt und seinen unverkennbaren Reaktionen erhalten.

Eine Reihe von ferneren Versuchen betraf sodann das Verhalten des Knallquecksilbers gegen Oxalsäure, Weinsäure und Essigsäure. In allen diesen Fällen scheinen Hydroxylaminsalze zu entstehen, soweit sich dies aus der reducirenden Wirkung der von Quecksilber befreiten Lösungen schliessen lässt. Unsere Versuche in dieser Richtung sind jedoch noch nicht abgeschlossen und behalten wir uns ihre Fortsetzung vor.

Von besonderem Interesse scheint das Verhalten des Knallquecksilbers gegen Rhodanwasserstoffsäure und gegen Blausäure zu sein. — Beim Eintragen von Knallquecksilber in Rhodanwasserstoffsäure, — bereitet durch

Destillation von Rhodankalium mit verdünnter Schwefelsäure, Stehenlassen und Erwärmen des Destillats zur Verjagung der Blausäure und Filtriren, — tritt starke Erwärmung und Entwickelung von Kohlensäure ein. Steigt die Temperatur hierbei sehr hoch, so erfolgt Trübung der Flüssigkeit unter Abscheidung eines schwärzlichen Niederschlags, welcher aus Schwefelquecksilber und zuweilen aus metallischem Quecksilber besteht. Beim Eindampfen der klaren filtrirten Lösung erfolgt zuweilen anhaltende Ausscheidung von geringen Mengen desselben Niederschlags. Gleichzeitig treten in der ganzen Flüssigkeit perlmutterglänzende Blättchen einer Quecksilberverbindung auf, welche wegen der Verunreinigung mit den schwärzlichen Producten, schwer farblos zu erhalten sind. Sie sind unschmelzbar und blähen sich beim Erhitzen ähnlich wie Rhodanquecksilber auf, sie lösen sich in kochendem Wasser, scheiden sich aber aus der erkalteten Lösung nicht wieder ab. Nach Abscheidung dieser Blättchen nimmt das Auftreten der schwärzlichen Producte beim weiteren Eindampfen der Lösung allmählig ab und es gelingt nach wiederholtem Filtriren die Lösung zur Consistenz einer syrupdicken Flüssigkeit von gelblicher Farbe zu concentriren, welche nach einiger Zeit zu einer prachtvoll weissen strahligen Krystallmasse erstarrt. Das Quecksilber lässt sich aus diesen Verbindungen leicht durch Schwefelwasserstoff entfernen und die verdampften Lösungen hinterlassen dann neue krystallisirte Verbindungen. Wir behalten uns die weitere Untersuchung dieser interessanten Körper vor.

Concentrirte Blausäure wirkt im Gegensatz zu allen bisher untersuchten Säuren auf Knallquecksilber ein, ohne dass irgend eine Gasentwickelung einträte. Nach längerer Zeit und bei häufig wiederholtem Schütteln lösen sich reichliche Mengen von Knallquecksilber in kalter concentrirter Blausäure, während die Lösung sich schwach gelb färbt. Giesst man die Blausäurelösung von dem schneeweiss gewordenen Niederschlag, welcher noch explosive Eigenschaften zeigt, ab und concentrirt sie durch Eindampfen, so verschwindet bald der Geruch nach Blausäure und die Lösung

scheidet grosse prismatische Krystalle von Cyanquecksilber ab. Die Mutterlauge davon enthält ein leichter lösliches Salz, welches durch Schwefelwasserstoff von Quecksilber befreit, einen krystallisirenden Körper giebt, der von Cyanammonium verschieden ist. Auch diese Untersuchung befindet sich noch im Anfangsstadium.

Besonderes Interesse scheint uns das Verhalten des Knallquecksilbers gegen Rhodanammonium und gegen den diesem isomeren Schwefelharnstoff zu verdienen. Beide wirken energisch auf das Quecksilbersalz ein, letzterer sogar unter Temperaturerhöhung, welche bis zum Sieden der Flüssigkeit geht. Wir wollen hier nur erwähnen, dass bei der letzteren Reaction, wenn sie sorgfältig geleitet wurde, ein gelbes schweres Oel entsteht, welches zu einer Krystallmasse erstarrt und aus lauem Wasser in prächtigen schneeweissen Krystallen anschiesst, die uns als ein ganz besonders verführerisches Untersuchungsobject erscheinen, zumal sie nach Entfernung des Quecksilbers eine ebenfalls krystallisirende Verbindung geben. Bei der Auflösung des Knallquecksilbers in Schwefelharnstoff entweichen grosse Mengen Kohlensäure.

Für unsere ursprüngliche Frage, welches Cyan im Knallquecksilber vorhanden sei, ergiebt sich aus den vorstehenden Untersuchungen noch kein positiv entscheidendes Resultat. Die ungemein leicht erfolgende Abspaltung von Kohlensäure aus dem Knallquecksilber, welche selbst durch Rhodanwasserstoffsäure und durch Schwefelharnstoff erfolgt, unterstützt wesentlich die Eingangs dieser Abhandlung adoptirte Anschauung über die Constitution des im Knallquecksilber enthaltenen Cyans.

Wir haben verschiedentlich versucht, das Knallquecksilber reducirenden Einflüssen zu unterwerfen, um zu sehen, ob es auf diese Weise möglich sei zu Körpern mit 2 Atomen Kohlenstoff zu gelangen. Es würde das Auftreten solcher Verbindungen nach unserer Ansicht ein Beweis für die andere Constitution der Cyangruppe gewesen sein. — Durch Zink und verdünnte Schwefelsäure, durch Zinn und Salz-

säure, durch Zinkstaub in ammoniakalischer Lösung wurde indess immer nur dasselbe Resultat erhalten: Die Abspaltung alles Kohlenstoffs als Kohlensäure und die Bildung von reinen Ammoniaksalzen, resp. Entweichen von Ammoniak. Bei keinem dieser Versuche wurde auch nur die geringste Menge einer organischen Base erhalten. Ganz anders gestaltete sich die Sache, als wir mit Wasser übergossenes Knallquecksilber mit Natriumamalgam zu reduciren unternahmen.

Je 100 Grm. Knallquecksilber wurden in einem Kolben mit Wasser übergossen und dann 4proc. Natriumamalgam unter fortwährendem Schütteln langsam eingetragen. Es entwich kein Ammoniak, dagegen war von vornherein schwache Wasserstoffentwickelung bemerklich. Wir unterbrachen das Eintragen des Natriumamalgams, als 500 Grm. desselben verwendet waren, und ferneres Amalgam nur noch zu starker Wasserstoffentwickelung Veranlassung gab. Am Boden des Gefässes befand sich jetzt nur noch metallisches Quecksilber; die grau getrübte Flüssigkeit wurde nach 24stündigem Stehen klar und vollkommen wasserhell und enthielt, abgegossen, keine Spur Quecksilber mehr. —

Die Flüssigkeit reagirt alkalisch, entwickelt aber selbst beim Eindampfen kein Ammoniak. — Auf Zusatz selbst ganz verdünnter Säuren entwickelt die Lösung stark Blausäure. Nichts destoweniger enthielt dieselbe kein Cyannatrium, da auf vorheriges Versetzen mit Eisenoxydoxydullösung und demnächstiges Ansäuren mit Salzsäure keine Spur Berliner Blau gebildet wurde. Die Lösung enthält noch die Nitrogruppe an ein Kohlenstoffatom gebunden, da sie in hervorragender Weise die Nitrolsäurereaction (nach V. Meyer) zeigt. Versetzt man die Lösung mit salpetrigsaurem Kali und darauf mit Schwefelsäure, so tritt die bekannte rothe Färbung, welche diese scharfe Reaction charakterisirt, ein.

Wird die Lösung mit Zinkstaub behandelt, so tritt unter starker Erwärmung die Entwickelung ammoniakalisch riechender Gase ein. — Das entweichende Gas wurde in Salzsäure aufgefangen und diese verdampft, sie hinterliess eine Salz-

masse, welche in kaltem Alkohol nur theilweise löslich war; durch Platinchlorid entstanden aus dieser Lösung zwei Doppelsalze, von denen das eine Platinsalmiak, das andere ein Gemisch dieses Körpers mit salzsaurem Methylamin-Platinchlorid war. Das letztere Platinsalz sowohl, wie die ursprüngliche beim Eindampfen erhaltene Salzmasse zeigten, mit Chloroform und alkoholischem Kali behandelt, deutlich das Auftreten des penetranten Geruchs eines Carbylamins. Die Lösung des Produktes von Natriumamalgam auf Knallquecksilber färbt sich an der Luft sehr langsam gelb bis gelbroth, ohne in ihren Eigenschaften wesentlich verändert zu werden. Sie zeigt folgende Reactionen:

Essigsaures Blei giebt zunächst einen schneeweissen, schweren, körnigen Niederschlag; fügt man nach Abscheidung desselben weiteres Reagens zu, so entsteht ein intensiv citronengelber Niederschlag. Die Fällungen sind in ihrer specifischen Schwere etwas verschieden, und zwar ist der gelbe Niederschlag leichter, als der weisse. Uebrigens entstehen sie in annähernd gleicher Menge.

Quecksilberchlorid giebt zuerst einen schweren weissen Niederschlag und nach Abscheidung desselben einen pomeranzengelben.

Salpetersaures Silber giebt ebenfalls zunächst einen weissen Niederschlag von gallertartiger Beschaffenheit, der nach dem Trocknen mit grosser Heftigkeit explodirt. Bei weiterem Zusatz des Reagens entsteht ein braunrother Niederschlag.

Schwefelsaures Kupfer giebt zuerst einen grünen, bei weiterem Zusatz einen gelbbraunen Niederschlag.

Thalliumlösung giebt zuerst einen bräunlichen, dann einen gelben Niederschlag.

Baryt-, Kalk- und Magnesiasalze geben weisse Niederschläge.

Besonders interessant ist das Verhalten der Lösung gegen Eisensalze; es soll weiter unten kurz beschrieben werden.

Wird das ursprüngliche Produkt vorsichtig im Wasserbade verdampft, so scheiden sich zunächst weisse Krusten

eines ungemein explosiven Natronsalzes ab. Das Salz explodirt nicht nur beim Erhitzen mit starkem Knall, sondern auch durch Stoss oder Schlag und selbst bei der einfachen Berührung. Beim weiteren Eindampfen der Lösung färbt sich dieselbe dunkler gelb, und es scheiden sich nunmehr Krusten eines gelben Natronsalzes ab, welches noch heftiger explodirt, wie das weisse Salz. So explodirte z. B. einmal ein geringer, trocken gewordener Rand dieses Salzes beim Fortnehmen der mit der Lösung gefüllten Schale vom Wasserbade unter erschütterndem Knall. Eine Trennung des weissen und gelben Natronsalzes gelingt annähernd durch Zusatz von Alkohol zur concentrirten Lösung. Das weisse Salz scheidet sich unter Umständen sogar in Nadeln zuerst ab, da es in wässrigem Alkohol weit schwerer löslich ist, wie die gelbe Verbindung. Die Natronbestimmungen in beiden Salzen, durch Versetzen mit Schwefelsäure, Eindampfen und Glühen ausgeführt, gaben folgende Resultate:

Weisses Natronsalz.

0,463 Grm. Subst. gaben 0,3944 Grm. Na_2SO_4 = 0,127 Grm. Na = 27,60 % Na.

0,5020 Grm. Subst. gaben 0,4267 Grm. Na_2SO_4 = 0,1379 Grm. Na = 27,52 % Na.

0,4910 Grm. Subst. gaben 0,4173 Grm. Na_2SO_4 = 0,1351 Grm. Na = 27,52 % Na.

Gelbes Natronsalz.

0,5110 Grm. Subst. gaben 0,4696 Grm. Na_2SO_4 = 0,1520 Grm. Na = 29,75 % Na.

0,4510 Grm. Subst. gaben 0,4146 Grm. Na_2SO_4 = 0,1343 Grm. Na = 29,78 % Na.

Da in den Natronsalzen die Nitrogruppe des Knallquecksilbers erhalten ist, wie aus der Nitrolsäurereaction und den explosiven Eigenschaften der Salze hervorgeht, da ferner auch die Cyangruppe noch vorhanden ist, wie die Blausäureentwickelung beim Uebergiessen mit Säuren zeigt, so liegt es nahe, anzunehmen, dass das Natriumamalgam auf das Knallquecksilber überhaupt nicht reducirend gewirkt hat, sondern dass das Quecksilber des letzteren nur ganz oder zum Theil durch Natrium ersetzt worden ist. Knallnatrium von der Formel $CNa_2NC.NO_2$ würde erfordern

35,384% Na, ein saures Salz von der Formel $CHNaNCNO_2$, 22,222% Na. Unsere Resultate liegen bei beiden Natriumsalzen annähernd in der Mitte zwischen diesen Werthen und lassen sich vorläufig kaum deuten, bevor wir Mittel gefunden haben, exacte Kohlenstoff- und Stickstoffbestimmungen auszuführen. Wir wollen nicht unerwähnt lassen, dass der Natriumgehalt des weissen Salzes dem für die Formel von Natriumnitromethan berechneten annähernd gleich kommt CH_2NaNO_2 verlangt 27,7% Na. Dass diese Verbindung nicht vorliegt, zeigt aber das Verhalten des Salzes gegen Salzsäure, durch welche stürmische Blausäureentwickelung eintritt.

Bleisalze entstanden durch Fällung der Natronsalzlösung mit essigsaurem Blei und sorgfältiges Auswaschen.

Das weisse Natronsalz giebt nur weisses Bleisalz, das gelbe nur gelbes. Das gelbe Bleisalz wird durch Behandlung mit der ursprünglichen natronhaltigen Reactionslösung weiss. Das weisse Salz explodirt heftig beim Erhitzen oder durch Stoss oder Schlag. Das gelbe Salz verzischt beim Erhitzen wie Schiesspulver, ist aber durch Schlag nicht zur Verpuffung zu bringen.

Bleibestimmungen:

Weisses Bleisalz:

1) 1,8510 Grm. Subst. gaben 2,2503 Grm. $PbSO_4$ = 1,5377 Grm. Pb = 83,122 % Pb.

2) 0,9921 Grm. Subst. gaben 1,2272 Grm. $PbSO_4$ = 0,8384 Grm. Pb = 84,508 % Pb.

3) 0,9615 Grm. Subst. gaben 1,1898 Grm. $PbSO_4$ = 0,8128 Grm. Pb = 84,542 % Pb.

4) 0,8551 Grm. Subst. gaben 1,0573 Grm. $PbSO_4$ = 0,7223 Grm. Pb = 84,471 % Pb.

Bei 1. wurde das Blei zuerst als Schwefelblei gefällt und dieses nach dem Auswaschen in $PbSO_4$ übergeführt und gewogen. — Bei 2., 3., 4. wurde direct mit Schwefelsäure verdampft, der Rückstand mit rauchender Salpetersäure befeuchtet, dann auf nochmaligen Zusatz von Schwefelsäure geglüht. Die letzten Bestimmungen geben ein um ungefähr 1,5% höheres Resultat, offenbar weil das Bleisalz natronhaltig war. Noch deutlicher zeigt sich dies bei dem gelben Salze. Dieses gab:

1) 1,8550 Grm. Subst. gab. 1,8344 Grm. $PbSO_4$ = 1,2536 Grm. Pb = 67,555%.
2) 1,9430 „ „ „ 1,9365 „ „ = 1,3212 „ „ = 68,000 „
3) 1,032 „ „ „ 1,0882 „ „ = 0,7431 „ „ = 72,007 „
4) 0,9610 „ „ „ 1,0114 „ „ = 0,6909 „ „ = 71,903 „

Bestimmung 1 und 2 wurden nach vorheriger Ueberführung in PbS, 3 und 4 durch directes Eindampfen mit Schwefelsäure ausgeführt.

Die Formel für neutrales Knallblei verlangt 71,134% Pb, die für das saure Salz 66,134 Pb.

Bemerkenswerth ist, dass, während bei den Natronsalzen das weisse Salz einen geringeren Procentgehalt an Basis, das gelbe einen höheren zeigt, bei den Bleisalzen das Umgekehrte stattfindet. Die Bleisalze sollen von Neuem, namentlich mit Rücksicht auf einen eventuellen Natrongehalt, untersucht werden und ebenso wollen wir die Bestimmung von Kohlenstoff und Stickstoff versuchen. Ein vorläufiger Versuch, im gelben Bleisalze den Stickstoff zu bestimmen durch Eintragen des Salzes in eine Reductionsmischung aus Zinn und Salzsäure, Entfernen der Metalle durch Schwefelwasserstoff und Ueberführen des gebildeten Salmiaks in Platinsalmiak ergab ein unbrauchbares, wei viel zu niedriges Resultat. Wir erhielten nur 3,87% N Offenbar war beim Eintragen des Salzes in die Reductionsmischung viel Blausäure fortgegangen. Beide Bleisalze entwickeln nämlich beim Uebergiessen mit Säuren reichliche Mengen von Blausäure.

Wir erhielten einmal beim Kochen des gelben Bleisalzes mit Essigsäure, durch Abkühlung der Lösung, gelbe glänzende Blättchen, die beim Trocknen zu verwittern schienen. Sie scheinen Essigsäure zu enthalten und gaben bei der Analyse nur 57,006% Pb.

1,1250 Grm. Subst. gaben 0,8848 Grm. $PbSO_4$ = 0,6413 Grm. Pb.

Quecksilbersalze.

Die Metallbestimmungen betreffen vorläufig nur das weisse Salz. — Es gaben

1) 0,7980 Grm. Subst. 0,6235 Grm. Hg_2Cl_2 = 0,5295 Grm. Hg = 66,354%.
2) 0,5465 „ „ 0,4135 „ HgS = 0,35646 „ „ = 65,225 „
3) 0,8670 „ „ 0,6848 „ Hg_2Cl_2 = 0,58153 „ „ = 67,07 „

Die Bestimmungen als Hg_2Cl_2 wurden durch Reduction des durch Königswasser gebildeten Quecksilberchlorids mittelst phosphoriger Säure ausgeführt. Bei Analyse 3 war das weisse Quecksilbersalz vor der Wägung längere Zeit mit verdünnter Salpetersäure digerirt worden. Wir lassen hier des Vergleichs wegen einige Metallbestimmungen mit unserem angewandten Knallquecksilber folgen.

Knallquecksilber, durch Digeriren mit verdünnter Salpetersäure von Hg befreit.

1) 1,3595 Grm. Subst. gab. 1,0841 Grm. Hg_2Cl_2 = 0,9206 Grm. Hg = 67,716%.
2) 0,7873 „ „ „ 0,6350 „ HgS = 0,5474 „ „ = 69,528 „
3) 0,3505 „ „ „ 0,2820 „ „ = 0,2420 „ „ = 69,397 „

Das Knallquecksilber zu Bestimmung 3 war aus kochendem Wasser umkrystallisirt.

Knallquecksilber von der angenommenen Formel $CHgNCNO_2$ verlangt 70,422% Hg.

Auch beim Quecksilbersalz aus der Knallnatronlösung ist die Möglichkeit der Anwesenheit von Natrium nicht ausgeschlossen. — Wir beabsichtigen, das gelbe Quecksilbersalz in kürzester Zeit zu analysiren, wie denn überhaupt diese Metallverbindungen der erneuten Untersuchung noch stark bedürftig sind.

Sehr eigenthümlich verhält sich das ursprüngliche Product der Einwirkung von Natriumamalgam auf Knallquecksilber gegen Eisensalze. Bei Zusatz gemischter Lösungen von Eisenoxydul- und Eisenoxydsalz entsteht zunächst ein bräunlicher Niederschlag, der sich beim Schütteln wieder auflöst, beim weiteren Zusatz der Eisensalze bleibt der braune Niederschlag, während viel Eisensalz in die Lösung geht. In diesem Stadium ist dasEisen in der Lösung durch Schwefelammonium nicht nachweisbar; fährt man mit dem Zusatz der Eisensalze fort, so tritt plötzlich dunkel violettrothe Färbung der Flüssigkeit ein, dieselbe erhitzt sich stark, entwickelt Ammoniak und Kohlensäure und scheidet ein dunkelbraunes Pulver, zuweilen auch etwas gefärbte Krystallflitter, ab. — War die Reaction heftig, so scheidet sich der grösste Theil des Eisens als schwarzbrauner Niederschlag ab, und die Lösung nimmt nach einiger Zeit licht-rosenrothe

Färbung an. Sie zeigt dann gegen Schwefelammonium sehr intensive Nitroprussidreaction. Unterbricht man den Zusatz der Eisenlösung, bevor die violette Färbung eingetreten ist, filtrirt ab und verdünnt die Lösung stark mit Wasser, so giebt jeder Tropfen der Lösung, in welcher durch Schwefelammonium kein Eisen zu erkennen ist, mit sehr verdünnter Eisenchloridlösung eine intensiv violett-rothe Färbung. Die Reaction ist von ganz unglaublicher Empfindlichkeit und übertrifft bei weitem die Reaction von Eisenchlorid gegen Rhodansalz. — Die gelbliche Lösung färbt sich auch auf Zusatz von Säuren intensiv violett, doch ist diese Reaction bei weitem nicht so empfindlich, wie die gegen Eisenchlorid. Wird die beispielsweise mit Salzsäure versetzte und violett gewordene Lösung gekocht, so entfärbt sie sich vollständig und wird wasserhell, nach 10 bis 12 Stunden setzt dann die vorher absolut nicht grünlich gefärbte Lösung einen blauen Niederschlag ab. — Auch die eben beschriebenen Eisenreactionen zeigen Aehnlichkeit mit den Reactionen der Nitromethansalze. — Natriumnitromethan giebt mit Eisenchlorid ebenfalls eine violett-rothe Färbung, die aber in diesem Falle durch Säuren allein nicht hervorgerufen wird. Noch grössere Aehnlichkeit besitzt unsere Reaction mit einer von Davy[1]) beobachteten Erscheinung. — Davy erhielt, als er Knallquecksilber mit Eisenfeilspähnen und Wasser behandelte, metallisches Quecksilber und eine gelbe Flüssigkeit in welcher der Zusatz einer freien Säure eine tiefrothe Farbe hervorbrachte, die nach einigen Stunden verschwand. Wurde die ursprüngliche Flüssigkeit zum Kochen erhitzt, so wurde sie weinroth, darauf blau und gab einen gleichgefärbten Niederschlag. Liebig fand[2]), dass beim Kochen von Knallsilber mit Wasser und Eisenfeile eine rothbraune Flüssigkeit erhalten werde, welche beim Abdampfen röthliche blätterige Krystalle von „Knalleisen“ (?) lieferte. Wir erhielten auch durch Kochen von Knallquecksilber mit gelbem Blutlaugensalz eine intensiv violettrothe Lösung.

[1]) Transact. of the Royal Dublin society 1829; Berz. Jahresber. 12, 124.

[2]) Ann. chim. phys. 24, 308.

Zum Schluss wollen wir noch einiger Versuche erwähnen, welche die Ersetzung des Quecksilbers im Knallquecksilber durch Kohlenwasserstoffreste zum Zweck hatten. Wir liessen auf Knallquecksilber Jodäthyl zuerst rein, dann in alkoholischer Lösung, in zugeschmolzenen Röhren bei der Temperatur des Wasserbades wirken. Leider explodirten bei weitem die meisten Röhren bei dem Versuch, namentlich, wenn unverdünntes Jodäthyl verwendet worden war. Röhren, in welchen sich die Reaction ohne Zertrümmerung derselben vollzogen hatte, zeigten beim Aufblasen einen sehr geringen Druck. Sie enthielten eine gelbliche Flüssigkeit, neben reichlichen Mengen von schön krystallisirtem rothen Quecksilberjodid. Die eingedampfte Lösung erstarrte zu einem Brei gelbbrauner spiessiger Krystalle. — Beim Uebergiessen mit Wasser schieden diese von Neuem grosse Mengen von rothem Jodquecksilber ab. — Das Filtrat krystallisirt beim Eindampfen wiederum in gelben Nadeln, die mit Wasser wieder Jodquecksilber abschieden. Es ist uns bisher nicht gelungen, bei den überaus zahlreichen Explosionen hinreichende Mengen einer Substanz zu erhalten, welche diese fatale Erscheinung nicht mehr zeigt. Auch ein Versuch, die durch Einwirkung von Jodäthyl auf den Alkohol unter Aetherbildung entstehende Jodwasserstoffsäure durch Zusatz von Zinkoxyd zu paralysiren, führte zu wenig verändertem Resultat. Selbst ein Zusatz von metallischem Quecksilber, um das zu Doppelverbindungen weniger geneigte Jodür dieses Metalles zu erhalten, hatte keinen besseren Erfolg. — Versetzt man das Product der Einwirkung von Natriumamalgam auf Knallquecksilber mit ätherschwefelsaurem Kali, so tritt schon beim Eindampfen der intensive Geruch der Hofmann'schen Nitrile auf. Wir beabsichtigen die Einführung von Kohlenwasserstoffresten in das Knallquecksilber auch mit Schwefeläthyl etc. zu versuchen und überhaupt das Resultat unserer Untersuchungen binnen Kurzem in geschlossener Form vorzulegen.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, 15. März 1882.

Blumenlese modern-chemischer Aussprüche.

(Mitgetheilt von H. Kolbe.)

27.

„...so kommt man zu dem unzweifelhaften Schluss, dass hier ein zusammengesetzter Harnstoff vorliegt, dem in seinem einen **Amidflügel** (sic!) eine Methylgruppe, in seinem anderen eine Acetylgruppe eingefügt ist:

$$C_4H_8N_2O_2 = \begin{matrix} N(CH_3)H \\ | \\ CO \\ | \\ N(C_2H_3O)H \end{matrix}$$

(Ber. Berl. chem. Ges. 1881, S. 2727).

Hofmann vergleicht hier nicht glücklich, noch passend den Harnstoff mit einem Schmetterlinge. Was derselbe unter „Amidflügel" verstanden wissen will, wäre ohne die von ihm beigefügte Formel nicht verständlich. — Jeder chemische Gedanke, wenn derselbe an und für sich klar ist, soll sich durch Worte allein ausdrücken lassen, und der Formel nicht nothwendig bedürfen. Hier liegt der Fall umgekehrt: Das Wort: „Amidflügel" würde ohne die Formel ganz unverständlich sein. Jedenfalls ist es nicht die Bestimmung der Formeln, chemischen Bildern und Vergleichen zur Basis zu dienen.

Hofmann hat es von jeher geliebt, nicht gerade zum Vortheil für die Wissenschaft, an Stelle einer allgemein verständlichen, nüchternen Darlegung, durch blühenden Stil und durch oft wenig passende Vergleiche den Leser zu bestechen.

So lesen wir in Ber. Berl. chem. Ges. 1868, S. 177:

„Zunächst haben sich ... an der **Löthstelle** der beiden „Componenten des Aethylsenföls zwei Wasserstoffmole„küle eingeschoben."

Ferner daselbst S. 178:

„Die Stelle, an welcher die beiden Componenten des „Schwefelcyanäthyls **aneinanderhaften**, ist auch hier wie-

„der der **verwundbare Theil.** Indem sich ein Wasser-
„stoffmolekül an der **Haftstelle** zwischen den Schwefel
„und den Kohlenstoff einschiebt, wird ...“

Daselbst S. 201:

„Bei dem Toluidin hat sich die Substitution des pri-
„mären **Ammoniakfragmentes** an die Stelle des Wasser-
„stoffs in dem Benzolkern, bei dem Benzylamin in der
„auf den Benzolkern **aufgepfropften** Methylgruppe voll-
„zogen.“

Daselbst 1869, S. 102:

„Auch die Brunnenkresse enthält ein Senföl, dessen
„Natur indessen bis jetzt nicht ermittelt ist. Nach einigen
„vorläufigen Versuchen scheint es ein sehr **hochgelegenes**
„zu sein.“

Daselbst 1870, S. 768:

„In diesem Falle tritt die Senfölbildung unter den an-
„gegebenen Bedingungen nur dann ein, wenn das Amin
„entweder ein Glied der fetten Reihe, oder aber ein
„**Mischling** ist, in welchem sich die Amidirung in der
„**fetten Hälfte** der Verbindung vollendet hat.“

„Wäre andererseits die Senfölbildung eingetreten, so
„hätte man nicht nur die Substitutionsstufe des Amins
„ermittelt, sondern auch gleichzeitig eine bestimmte Auf-
„fassung über die **Stellung des Ammoniakfragments**
„gewonnen.“

Daselbst 1871, S. 433:

„Das schönste Salz des Aethylphosphins ist das Jod-
„**hydrat** (die Jodwasserstoffverbindung! H. K.) ... Das
„**Jodhydrat** ist in Wasser löslich.“

Daselbst 1874, S. 508:

„Das Löffelkrautöl enthält nicht weniger als 12proc.
„Stickstoff, und braucht nur auf sein Verhalten zum Am-
„moniak und den Aminen, zur Schwefelsäure und zu
„Entschwefelungsagentien untersucht zu werden, um als-
„bald als ein **vollblütiges** „Senföl“ erkannt zu werden.“

etc. etc. etc.

Diese Liebhaberei, diese Vorliebe für pikante Ausdrücke ist nicht so harmlos, wie es bei oberflächlicher Betrachtung scheinen mag. — Hofmann nimmt in der Wissenschaft eine so hohe Stellung ein, dass jüngere Chemiker mit Recht sich bestreben, ihm nachzueifern, auch nachzuahmen. Manche derselben wissen nun aber seine grossen chemischen Verdienste und seine kleinen Schwächen nicht auseinander zu halten, und meinen, der Gebrauch bilderreicher Redewendungen und pikanter Wortbildungen adele den Chemiker.

Diesem Nachahmungstriebe verdanken wir ohne Zweifel die in No. 9 und 15 dieser Blumenlesen (Bd. 24, S. 94 u. 189) zusammengestellten auffälligen Wort- und Satzbildungen, womit Merz und Weith die Chemiker in heitere Laune versetzt haben, so auch den **Brückensauerstoff** v. Gerichten's u. a. m.

Hofmann vergisst beim Gebrauche seiner bildergeschmückten Sprache, dass er damit zur Nachahmung anreizt und dem schon im Uebermaasse vorhandenen Streben der modernen Chemiker nach auffallender, unklarer Redeweise Vorschub leistet, seine Nachtreter aber vergessen das Wort:

„Quod licet Jovi, non licet — diis minorum gentium.“

28.

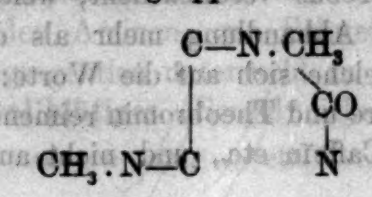
Diese Nummer 28 der Blumenlese bringt nicht blos „modern-chemische Aussprüche“, sondern auch eine Collection modern-chemischer Bilderräthsel von E. Fischer und von Adolf Baeyer. — Im ersten Hefte der diesjährigen Berichte der Berliner chemischen Gesellschaft Bd. 15, S. 29 hat zunächst Fischer eine Abhandlung, oder nicht eigentlich eine Abhandlung, sondern eine Sammlung chemischer Structurrebus veröffentlicht, welche von den vier Druckseiten der Abhandlung mehr als den vierten Theil ausfüllen; und welche sich auf die Worte: Caffeïn, Hydrocaffeïn, Caffursäure und Theobromin reimen sollen. Ich sage: auf die Worte: Caffeïn etc., und nicht auf Begriffe; denn

Begriffe und chemische Gedanken sind keine darin vorhanden. A. Baeyer und E. Fischer erachten als Hauptaufgabe der Chemie das Auf- und Abbauen von nach den Regeln einer mechanischen Bautechnik herzustellenden Bauwerken. Diese Bauwerke sind die modernen Structurformeln; einen Sinn brauchen dieselben nicht zu haben, wenn sie nur die richtige Anzahl von Bausteinen, d. i. Atomen der bezüglichen Elemente und diese nach einem Schema regelrecht so verbunden enthalten, dass keine Affinität unbefriedigt bleibt.

Folgendes lässt recht deutlich erkennen, wie bei E. Fischer sich Alles nur um Formeln dreht: Formeln werden begründet, die Berechtigung einer Formel wird in Frage gestellt, Formeln werden aus einem Schema abgeleitet, Formeln werden aus Versuchen abgeleitet, der Werth der Formel wird geprüft, mit ihrer Hülfe der Abbau des Caffeïns schematisch dargestellt, die Formel erklärt das Verhalten einer Verbindung, eine Formel bedarf der Bestätigung (sic!) durch neue Thatsachen; die Formel (des Theobromins) folgt, bei Zugrundelegung der Caffeïnformel, aus ..., aus was? muss der Leser errathen, etc. etc.

Es genügt, ein paar andere Stellen aus seiner Abhandlung wiederzugeben, um Fischer's Gedankengang, oder richtiger seine Gedankensprünge kennen zu lernen. Fischer will (S. 29) zur Begründung der aus „experimentellen Resultaten" für das Caffeïn abgeleiteten Formel des Caffeïns zunächst versuchen, die Constitution des Caffolins aufzuklären, und macht zu diesem Zwecke ein paar Experimente, aus denen er schliesst, dass das Caffolin als ein Methylharnstoffderivat der Glyoxylsäure betrachtet werden könne.

Aus ein paar weiteren Versuchen schliesst derselbe, dass das Caffolin die Atomgruppe:



enthält.[1]) Er meint, dass aus diesem Schema (sic!) sich verschiedene Constitutionsformeln ableiten lassen, von denen eine, welche er abbildet, ihm die wahrscheinlichste zu sein scheine.

Diese Wahrscheinlichkeit wird bei ihm gleich zu einem Schluss; und er meint, dass wenn dieser Schluss richtig sei, auch die Berechtigung seiner Caffolinformel nicht mehr in Frage gestellt[2]) werden könne, weil das Caffolin gerade die Atomgruppe des Caffeïns enthalte, welche bei dem Zerfall der Base in Dimethylalloxan und Monomethylharnstoff gespalten wird.

Obgleich nun, wie Fischer eben erklärt, die Berechtigung seiner Caffeïnformel nicht mehr in Frage gestellt[3]) werden kann, so hält er es doch für nöthig, sie noch auf ihren Werth zu prüfen, und er meint, er könne diese Aufgabe dadurch lösen, dass er jene Formel dazu benutzt, den Abbau des Caffeïns bis zur Caffursäure und zum Caffolin schematisch darzustellen.

Vergeblich sucht man in diesen Sätzen nach einem fasslichen chemischen Gedanken, nach einem Ausspruch über die Zusammensetzungsweise des Caffeïns, Caffolins, der Caffursäure etc., sowie darüber, von welchen einfacher zusammengesetzten Verbindungen sie sich ableiten, und wie diese Ableitung geschehen soll. Man bekommt auf diese Fragen keine Antwort zu hören, sondern nur Formelbilder

---

[1]) Der Satz lautet wörtlich (S. 30): „aus diesen verschiedenen Zersetzungen geht hervor, dass das Caffolin die Atomgruppe ... enthalten muss (sic!).

[2]) Ich sage „welches Deutsch", was zu wiederholen die kleine Abhandlung noch mehrfach Veranlassung giebt.

[3]) Wenn Fischer mit dem Ausspruch, „die Berechtigung der Caffeïnformel kann nicht mehr in Frage gestellt werden," hat sagen wollen, die Richtigkeit seiner Caffeïnformel sei nicht zu bezweifeln, oder, deutlicher gesagt, seine Vorstellung von der Zusammensetzungsweise des Caffeïns sei die richtige, so versteht man nicht, wozu dann noch der Werth der Formel zu prüfen ist. Noch unverständlicher, unbegreiflicher aber ist es, wie man jene Formel dadurch prüfen will, dass man mit ihrer Hülfe den Abbau des Caffeïns bis zur Caffursäure und zum Caffolin schematisch darstellt.

zu sehen, und wo Fischer einmal einen Anlauf dazu nimmt, Worte zu gebrauchen, da sind dieselben so unklar und vieldeutig, dass sie besser als Anderes die Schwäche von Fischer's chemischem Begriffsvermögen documentiren. Nur an wenigen Stellen spricht sich Fischer darüber aus, als was man den einen oder anderen Körper betrachten könne, aber so undeutlich, dass der Leser den Eindruck gewinnt, Fischer sei sich selbst unklar über das, was er sagt. So bezeichnet er (S. 30) das Caffolin, wie schon zuvor erwähnt, als „ein Methylharnstoffderivat der Glyoxylsäure". — Allgemeiner und undeutlicher kann man sich nicht ausdrücken. Durch diese Definition von Caffeïn erfahren wir von seiner Zusammensetzungsweise, von seiner Constitution, seiner wirklichen Beziehung zur Glyoxylsäure gar nichts, noch weniger — denn jene Erklärung ist zu vieldeutig —, als etwa vom Glycocoll, wenn ich dasselbe als Ammoniakderivat der Essigsäure definiren wollte. Den gleichen Anspruch auf letztere Definition, wenn man das überhaupt eine Definition nennen darf, hat auch das Amid der Glycolsäure.

Ebenso vage und nichtssagend ist Fischer's Ausspruch (S. 32), dass das Theobromin einen einfach methylirten Alloxankern mit einer Methylamin- und einer Ammoniakgruppe enthält. Was ist mit dieser Behauptung gewonnen? Fischer scheint selbst das Unzulängliche derselben zu fühlen; aber anstatt darüber sich klar werden zu wollen, welche Elemente des Alloxans im Theobromin durch Methylamid und Amid (denn das versteht Fischer doch wohl unter Methylamin- und Ammoniakgruppe) substituirt sind, intendirt er, die relative Stellung (sic!) zu bestimmen. — Unklarer[1]) kann man sich doch nicht aussprechen.

Ein anderes Urtheil Fischer's, diesmal über die Caffursäure, lautet: „Die Caffursäure ist ein Abkömmling der Mesoxalsäure; sie entsteht durch Ablösung des (von ihm)

[1]) Was die Metaphysiker nicht verstanden, hiessen sie relativ, und was sie gar nicht verstanden, absolut. Ja man hat sich in der Philosophie sogar zu einem absolut Absolutem! verstiegen!

mit (1)[1]) bezeichneten Carboxyls, und erhält (sic!) also die Formel ...“ — Dieser Satz ist für die Vorstellung, welche Fischer von den Zielen der theoretischen Chemie überhaupt besitzt, besonders bezeichnend: Diese bestehen nach ihm darin, dass man über die zu untersuchende Verbindung so viele oder so wenige Versuche macht, als nöthig erscheinen, damit dieselbe eine Formel erhält.

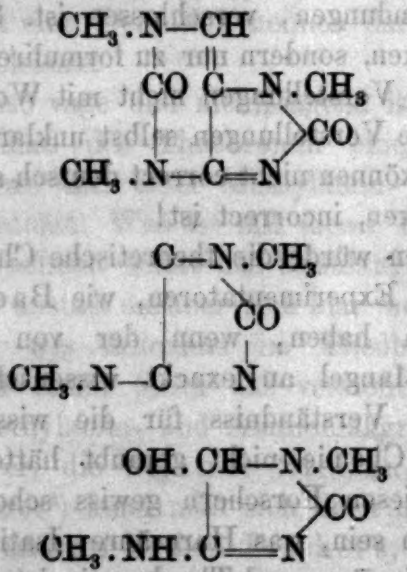
Wie sehr hat doch Kekulé Recht, wenn er es beklagt (vergl. dies. Journ. [2] Bd. 23, S. 378), dass ihm die exact wissenschaftlichen Principien der Chemie, wie er selbst sagt, gänzlich fehlen. Die Folge davon ist, dass auch seine Schüler und seiner Schüler Schüler, wie Ad. Baeyer und E. Fischer, derselben entbehren, und dass ihnen der Weg zur Erreichung der höchsten Ziele der wissenschaftlichen Chemie, das Verständniss für die Frage nach der chemischen Constitution der Verbindungen, im Sinne von Berzelius und im Geiste von Wöhler und Liebig nach dem Muster ihrer Arbeit über die Benzoylverbindungen, verschlossen ist. Sie haben nicht chemisch zu denken, sondern nur zu formuliren gelernt, und sie vermögen ihre Vorstellungen nicht mit Worten klar auszudrücken, weil ihre Vorstellungen selbst unklar und verschwommen sind. Sie können nicht correct deutsch schreiben, weil das, was sie denken, incorrect ist!

Welche Leistungen würde die theoretische Chemie von zwei so vortrefflichen Experimentatoren, wie Baeyer und Fischer, aufzuweisen haben, wenn der von Kekulé ihnen überkommene Mangel an exackt wissenschaftlichen Principien ihnen das Verständniss für die wissenschaftlichen Aufgaben der Chemie nicht geraubt hätte. Ohne das würden wir von diesen Forschern gewiss schon längst darüber belehrt worden sein, was Harnsäure, Isatin, Indigblau, was Caffeïn, Caffursäure und Theobromin ist. Voraussichtlich wird ein anderer Chemiker, welcher mehr kann, als blos Experimente und Formeln machen, Baeyer's und

[1]) Fischer bezieht sich hier auf das voraufgehende Formelbild von einer aus dem Diäthoxyhydroxycaffeïn hervorgehenden Säure.

Fischer's vortrefflichen Experimental-Arbeiten das Material entnehmen zur Ermittelung der chemischen Constitution der genannten Verbindungen in Berzelius' Sinne, ebenso wie — in richtiger Handhabung exakt wissenschaftlicher Principien und des Grundsatzes, dass man bei Erforschung des Unbekannten stets vom Bekannten auszugehen habe, und insbesondere die auf dem Gebiete der anorganischen Chemie gewonnenen Erfahrungen zur Erklärung der auf dem weiteren Felde der organischen Chemie uns aufstossenden Wahrnehmungen benutzen solle, — es mir vor einigen Jahren leicht wurde, Fischer's Hydrazine aus seinen eigenen Versuchen zu deuten.[1])

Ich gebe hier einen genauen Abdruck der besprochenen Bilder, acht von E. Fischer und zwei von Ad. Baeyer, ohne Commentar, denn sie sprechen für sich selbst, womit die beiden Chemiker die Constitution des Caffeïns bis Theobromins einerseits, des Indigblaus andererseits, auszudrücken vermeinen.

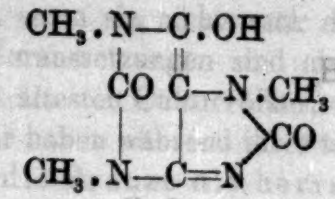


Caffeïn

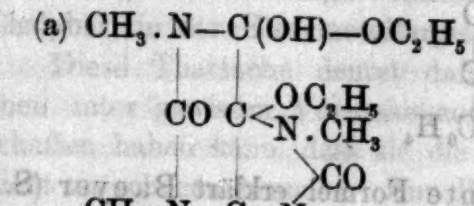
Atomgruppe im Caffolin

Caffolin

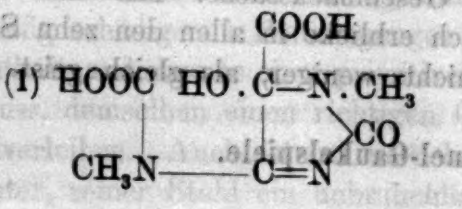
[1]) Möge es mir nicht falsch gedeutet, nicht als Eitelkeit ausgelegt werden, dass ich auf dieses Vorkommniss nochmals zurückkomme; dasselbe ist für die Richtigkeit meiner Erfahrung, dass die modernen Structurchemiker sich auf Irrwegen befinden, welche vom Ziele weit abführen, zu bezeichnend, um hier nicht noch einmal als Argument gegen die Structurchemie angezogen zu werden.



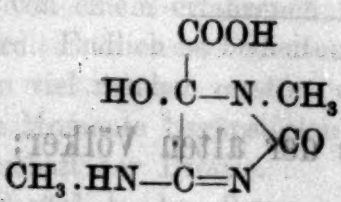
Hydroxycaffeïn



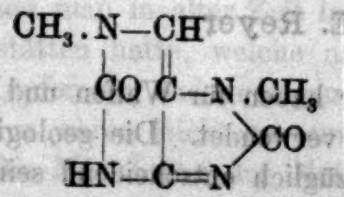
Diäthoxyhydroxy-caffeïn



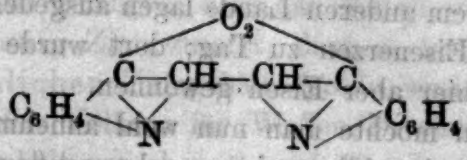
Säure aus Diäthoxy-hydroxycaffein



Caffursäure

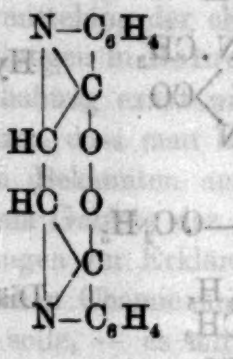


Theobromin



Indigo[1])

[1]) Das ist Indigo à la Regenschirm, das Dach und der Knopf des Schirmes sind vorhanden, nur fehlt es am — Stiel! — Das nächste Bild (s. folgende Seite) führt uns Indigo à la Treppenthurm vor.



Indigo

Letztere sogenannte Formel erklärt Baeyer (S. 54 seiner Abhandlung) für noch verständlicher, als die vorhergehende. — Das ist Geschmackssache. Mir sind beide gleich unfasslich, und ich erblicke in allen den zehn Schemen nichts mehr und nichts weniger, als gleich geist- und inhaltlose, eitle

Formel-Gaukelspiele.

Hartbronze der alten Völker;

von

E. Reyer.

Verschiedene Völker haben für Waffen und Werkzeuge bald Bronze, bald Eisen verwendet. Die geologischen Verhältnisse mochten diesbezüglich entscheidend sein. In einem Gebiete fanden sich reine, oxydische Kupfererz-Lager und Zinnwäschen, in einem anderen Lande lagen ausgedehnte und reine Massen von Eisenerzen zu Tag; dort wurde Kupfer, Zinn und Bronze, hier aber Eisen gewonnen.

Von vornherein möchte man nun wohl annehmen, dass die Eisenmetallurgie im Allgemeinen mehr gepflegt wurde, als die Bronzegewinnung; vor Allem aber ist man geneigt, zu behaupten, dass die Völker, welche die Bronze als Nutzmetall verwendeten, den Völkern mit Eisencultur erliegen

mussten, wenn sie nicht auch das letztere Metall einführten. Beide Voraussetzungen sind aber unrichtig.

Die ältesten Culturvölker, die Aegypter, Babylonier und Phönizier haben während ihrer tausendjährigen Culturepochen immer die Bronze als herrschendes Nutzmetall verwendet[1]), obwohl einige Nachbarvölker (die Chetiter und Chalyber) in der Eisenmetallurgie tüchtig waren.

Diese Thatsache deutet darauf hin, dass die Bronze eben unter gewissen Voraussetzungen so vorzügliche Eigenschaften haben kann, dass sie die Concurrenz mit dem Eisen nicht zu scheuen braucht. Zur Begründung dieser Behauptung führe ich folgende Thatsachen an:

1) Zunächst muss hervorgehoben werden, dass das Eisen häufig schädigende Beimengungen (Schwefel, Phosphor etc.) enthält und dass es einer primitiven Metallurgie schwer fallen muss, demselben einen richtigen Gehalt an Kohlenstoff einzuverleiben. Auch ist zu berücksichtigen, dass selbst ein guter, reiner Stahl ein unbrauchbares Product liefert, wenn er nicht von einem erfahrenen, geschickten Schmied verarbeitet wird. Endlich ist bedeutungsvoll, dass das Eisen durch Oxydation viel rascher zerstört wird, als die Bronze. Diese negativen Momente begünstigten gewiss lange Zeit hindurch die Herrschaft der Bronze.

2) Bezüglich der Bronzemetallurgie ist hervorzuheben, dass man in alter Zeit in vielen Gebieten unberührte Erzlagerstätten hatte, welche nahe der Erdoberfläche oxydische Kupfererze und gediegenes Kupfer enthielten. Derartige Erze waren leicht zu verwerthen und ausgiebig.

3) Die Mischung der Metalle betreffend, mussten die Metallurgen aller Orte durch Erfahrung bald zu dem Ergebnisse gelangen, dass das Metall weich bleibt, wenn man zu wenig Zinn zusetzt, dass es hingegen durch einen zu reichlichen Zinngehalt spröde wird. Wir finden deshalb bei allen Völkern für Waffen Mischungen verwendet, deren Zinngehalt zwischen 6 und 16 oder näher zwischen 8 und

[1]) Bei den Indoeuropäern hat dagegen das Eisen ziemlich rasch den Sieg über die Bronze gewonnen.

12% schwankt. Diese Mischungen haben sich als die besten erwiesen.

4) Bezüglich der Beimischungen fand man gleichfalls durch Erfahrung, dass die Bronze von den leicht oxydirbaren Beimengungen befreit sein müsse, wenn das Product für Waffen und Werkzeuge taugen sollte. Die Schmelzmeister der alten Zeit gaben sich natürlich über den Process keine Rechenschaft, sie achteten nur darauf, dass das Metall „gut gekocht" sei, dass seine Oberfläche klar spiegelte, dann war die Schmelze vollendet[1]). Geringe Beimengungen von Eisen und Nickel, welche trotz anhaltenden Schmelzens fast immer im Metall zurückbleiben, schädigen die Güte der Legirung nicht.

5) Von besonderer Bedeutung ist die Beimengung von Phosphor. Dieser Stoff wirkt in zweierlei Weise günstig. Erstens verhindert er die Bildung von Oxyden, welche, in der Schmelze vertheilt, die Festigkeit des Metalles ausserordentlich schädigen; zweitens ist das Phosphor-Metall als solches sehr hart. Die Einführung des Phosphors in das Metall war einfach: der Metallurg konnte die apatithaltigen basischen Eruptivgesteine, an welche das Kupfererz so häufig gebunden ist, oder jenen Apatit, welcher auf den Kupfererzlagern bricht, als Zusätze verwenden. Auch ist es nicht unwahrscheinlich, dass die Schmelzmeister des Alterthums gleich den Alchymisten und Metallurgen des Mittelalters geheimnissvolle Mischungen bereiteten, unter welchen bekanntlich Blut, Knochen, Excremente und andere phosphorhaltige Substanzen eine bedeutende Rolle spielten. In beiden Fällen wurde während des reducirenden Schmelzens Phosphor in das Metall einverleibt.

6) Als letztes Moment hebe ich hervor die Hämmerung. Die reine Bronze (mit 8 bis 12% Sn) wird durch Abschrecken weich, durch nachträgliches Hämmern aber verdichtet und gehärtet. Wiederholt man diesen Process,

[1]) Das gilt nur für Waffenbronze. Die Schmuck-, Statuen- und Münzlegirungen, welche ja nicht so fest und hart zu sein brauchen, enthalten gemeiniglich Blei, oft auch Zink in beträchtlicher Menge.

so gewinnt die an sich weiche Bronze einen beträchtlichen Grad von Härte. Wendet man diese Bearbeitung auf eine Bronze mit geringem Phosphorgehalt an, so erhält man, wie Künzel gezeigt hat, ein Produkt, welches sich mit gutem Stahl messen kann.

Nun finden wir unter den alten Bronzewaffen der verschiedenen Völker nicht selten Stücke, welche in all den besagten Beziehungen trefflich sind. Sie sind rein, sie enthalten geringe Mengen Phosphor, sie sind in mässigem Grade elastisch, sie haben eine Härte, welche mitunter über 6 und nahe bis gegen 7 reicht. Dabei sind sie, wie die Hiebspuren der Schwert- und Axtschneiden zeigen, durchaus nicht spröde, sondern zäh; sie springen nicht aus, sondern erhalten nur geringe Eindrücke, wenn sie auf härtere Gegenstände stossen.

Diese Vorzüge der Hartbronze machen es wohl begreiflich, dass einige Culturvölker so lange Zeit der Bronzecultur anhingen, obwohl sie das Eisen kannten.

Belege.

Mehrere Autoren erwähnen, dass die Alten sehr harte Bronzen herzustellen verstanden. Chabas fand auch unter den ägyptischen Bronzen einige nahezu stahlharte Exemplare. Ich habe mit Bewilligung des Herrn Baron Sacken die Bronzen des Wiener Antikencabinets auf ihre Härte geprüft und nicht wenige (sogenannte) „prähistorische“ Bronzewaffen und Werkzeuge gefunden, deren Härte zwischen 5 und 6 schwankte, ja sogar der des Quarzes nahe kam. Herr Baron Sacken gestattete mir, Proben von vier Stücken zu nehmen. Herr Professor Ludwig sagte in liebenswürdiger Weise die Durchführung der Analysen zu. Herr Dr. Smita führte die Untersuchung durch und ermächtigte mich, die Resultate mitzutheilen:

I. Beil von Maiersdorf (Bruchstück), enthält:

Cu 87,25, Sn 13,08, Ni 0,38, Fe Spur, P 0,25.

Das Metall ist dicht und zäh, hellgelb, braun patinirt. Härte 5.

II. Axt von Limburg (17 Cm. lang), enthält:

Cu 83,65, Sn 15,99, Ni 0,63, Fe Spur, P 0,054.

Die Legirung ist röthlich goldgelb, fest und zäh, dick grün patinirt. Wird von Feldspath kaum geritzt.

III. Schwert von Steier (Bruchstück), enthält:

Cu 85,05, Sn 14,38, Ni Spur, Fe Spur, P 0,106.

Das Metall ist röthlich gelb, fest und zäh, wie die Hiebspuren zeigen, mässig patinirt. Wird von Quarz nur schwer angegriffen.

IV. Meissel von Peschiera (15 Cm. lang), enthält:

Cu 88,06, Sn 11,76, Co Spur, Ni Spur, Fe Spur, P 0,027.

Die Legirung ist hochgelb, gleich allen anderen Funden von derselben Oertlichkeit durch das Wasser blank gehalten. Die Härte = 5 (vgl. Sacken: Sitzungsber. Akad. Wien, Bd. 48).

Alle vier Stücke sind ganz frei von Blei und Zink.

Graz, im März 1882.

Ueber den Kohlensäureäther des Isohydrobenzoïns;

von

M. Wallach.

Auf Anregung des Herrn Prof. v. Meyer habe ich einige Versuche angestellt, welche bezweckten, aus Benzaldehyd Benzoylverbindungen zu gewinnen; das aus ersterem durch Einwirkung von Natrium nach Church[1]) entstehende Benzoylnatrium sollte, mit Halogenverbindungen zusammengebracht, direkt mit diesen in Wechselwirkung treten. Die mit Bromäthyl, Natriumamalgam und Benzaldehyd ausgeführten Versuche gaben kein bestimmtes Resultat; das

[1]) Ann. Chem. Pharm. 128, 295.

Aethylbenzoyl (Aethylphenylketon) hat sich, wenn überhaupt, dabei nur in geringen Mengen gebildet, auf welche aus dem Geruch des Productes geschlossen werden kann.

Benzaldehyd, Natrium und Chlorkohlensäureäther sollten sich unter Entbindung von Wasserstoff zu Benzoylcarbonsäureäther umsetzen.

In dieser Absicht wurde in die absolut-ätherische Lösung äquivalenter Mengen Benzaldehyd und Chlorkohlensäureäther nach und nach Natriumamalgam im Ueberschuss eingetragen. Wegen der sofort eintretenden Reaction verbindet man den Kolben mit einem Rückflusskühler. Wenn alles Natriumamalgam eingetragen ist, erhitzt man mehrere Stunden lang und bringt die ganze Masse dann noch heiss auf ein Absaugfilter. Im Filtrate schieden sich beim Erkalten des Aethers Krystalle ab, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurden. Nach dem Abdunsten des Aethers blieben neben einem gelbrothen Oel Krystalle zurück, welche nach dem Absaugen des Oels mit kaltem Alkohol gewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisirt wurden. Aus dem Oel setzten sich nach mehrtägigem Stehen noch feine Krystallnadeln ab, welche, gleich den obigen gereinigt wurden. Das auf dem Filter zurückbleibende Chlornatrium war ebenfalls mit solchen Krystallen, sowie einem Oel durchsetzt, welche mit siedendem Alkohol ausgezogen wurden.

Die durch die verschiedenen Operationen erhaltenen Krystalle besassen den gemeinsamen Schmelzpunkt 110°. Nach den Analysen, welche

5,15	5,16	5,06 %	H	und
75,05	75,01	74,98 „	C	

ergaben, ist die Verbindung nach der Formel $C_{15}H_{12}O_3$ zusammengesetzt, welcher die prozentische Zusammensetzung: 5%H 75%C 20%O entspricht.

Mit alkoholischem Kali gekocht, wird diese Verbindung unter Abscheidung von kohlensaurem Kali zerlegt. Aus der verdünnten, angesäuerten Flüssigkeit scheiden sich Flocken aus. Das Filtrat von diesen giebt an Aether wenig krystallinische Substanz und eine geringe Menge eines Oeles ab.

Die durch Kochen mit Wasser von anhängendem Oel befreiten und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigten Krystalle, sowie die Flocken schmolzen bei 119°, gaben mit Chromsäure oxydirt, den deutlichen Geruch nach Bittermandelöl. In kalter conc. Salpetersäure lösten sich die Krystalle unter Abscheidung einer geringen Menge Oeles auf, während aus der salpetersauren Lösung beim Verdünnen mit Wasser Flocken von Benzoïn ausgeschieden wurden.

Die Krystalle haben demnach alle Eigenschaften des Isohydrobenzoïns; die bei 110° schmelzende Substanz ist als Kohlensäureäther des Isohydrobenzoïns:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5CHO \\ | \\ C_6H_5CHO \end{matrix}\right\rangle CO$$

aufzufassen. Die Menge des durch Zerlegen desselben mit alkoholischem Kali entstehenden kohlensauren Kalis entspricht genau der aus der folgenden Gleichung berechneten:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5, CHO \\ C_6H_5, CHO \end{matrix}\right\rangle CO + 2KOH = CO\left\langle\begin{matrix} OK \\ OK \end{matrix}\right. + \begin{matrix} C_6H_5CHOH \\ C_6H_5CHOH \end{matrix}.$$

Das kohlensaure Isohydrobenzoïn ist in kaltem Wasser gar nicht, in siedendem wenig löslich, Alkohol und Aether nehmen es in der Kälte nicht, leicht aber in der Wärme auf; in Benzol löst sich die Substanz schon in der Kälte leicht, in Schwefelkohlenstoff nicht. Aus Alkohol krystallisirt das Isohydrobenzoïncarbonat in farblosen monoklinen Blättchen, die bei 110° schmelzen. Dasselbe ist partiell ohne Zersetzung sublimirbar.

Um die Entstehung des kohlensauren Isohydrobenzoïns zu erklären, kann man sich vorstellen, dass zunächst das aus 2 Mol. Benzaldehyd durch Aufnahme von 2 At. Natrium hervorgehende Isohydrobenzoïnnatrium: $\begin{matrix} C_6H_5, CHONa \\ C_6H_5, CHONa \end{matrix}$ sich mit Chlorkohlensäureäther in Chlornatrium und einen complexen Aether folgendermassen umsetzt:

$$\begin{matrix} C_6H_5, CHONa \\ C_6H_5, CHONa \end{matrix} + 2ClCOOC_2H_5 = 2NaCl + \underbrace{\begin{matrix} C_6H_5, CHOCOOC_2H_5 \\ C_6H_5, CHOCOOC_2H_5 \end{matrix}}_{\text{Hypothetischer Aether.}}.$$

Dieser Aether geht durch Abspaltung der Elemente von kohlensaurem Aethyl, resp. Kohlensäure und Aethyläther in kohlensaures Isohydrobenzoïn über. Da während der Reaction in der That Kohlensäure auftritt, so ist die Zersetzung im letzteren Sinne wahrscheinlich:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5, CHOCOOC_2H_5 \\ C_6H_5, CHOCOOC_2H_5 \end{matrix}\right\} = CO_2 + \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O + \underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_5, CHO \\ C_6H_5, CHO \end{matrix}\right\}}_{\text{Kohlensaures Isohydrobenzoïn.}} CO.$$

Dass der Process nicht glatt verläuft, ergiebt sich aus der ziemlich geringen Ausbeute an kohlensaurem Isohydrobenzoïn und aus der nicht unbeträchtlichen Menge öliger Nebenprodukte.

Sobald mir mehr von diesen zur Verfügung steht, werde ich meine Aufmerksamkeit darauf richten, um die Wechselwirkung von Benzaldehyd, Chlorkohlensäureäther und Natriumamalgam aufzuklären.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, im März 1882.

Verhalten der Orthonitrooxyphenylessigsäure gegen Reductionsmittel;

vorläufige Mittheilung

von

Alexander Thate.

Durch Reduction der Orthonitrooxyphenylessigsäure mittelst einer Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure erhielt Fritzsche[1]) Orthoamidooxyphenylessigsäureanhydrid. Da die Orthonitrophenylessigsäure bei der Reduction ein entsprechendes Verhalten zeigt und ebenfalls ein sog. Anhydrid,

[1]) Dies. Journ. [2] **20**, 288.

das Oxindol, liefert, so wurde eine Reihe von Versuchen zu dem Zwecke angestellt, zu prüfen, ob sich, vom Orthoamidooxyphenylessigsäureanhydrid ausgehend, Körper darstellen lassen, welche den Orthoamidophenylessigsäurederivaten entsprechen.

Es ergab sich hierbei, dass in der That durch Einwirkung von salpetriger Säure, Brom und Essigsäureanhydrid auf das nach Fritzsche's Vorschrift dargestellte Reductionsprodukt der Orthonitroxyphenylessigsäure schön krystallisirende Substanzen erhalten werden. Die Analyse derselben zeigte jedoch, dass sie sämmtlich geringe Mengen von Chlor enthielten, von denen sie durch Umkrystallisiren nicht befreit werden konnten. Eine Prüfung des angewandten Anhydrids ergab auch für dieses einen Chlorgehalt, welcher um so grösser war, je länger die Orthonitrooxyphenylessigsäure bei der Reduction mit Salzsäure erhitzt wurde. Jedoch erst nach 48stündigem Kochen des Orthoamidooxyphenylessigsäureanhydrids mit verdünnter Salzsäure gelang es, ein einheitliches Produkt darzustellen, dessen Zusammensetzung nach dem Ergebniss der angestellten Analyse durch die Formel $C_8H_6ClNO_2$ ausgedrückt werden muss, während die empirische Formel des Orthoamidooxyphenylessigsäureanhydrids $C_8H_7NO_2$ ist. Hinsichtlich seines Aussehens, seiner Löslichkeitsverhältnisse und seiner Krystallisationsfähigkeit besitzt der erhaltene Körper mit dem Orthoamidooxyphenylessigsäureanhydrid Fritzsche's grosse Aehnlichkeit, schmilzt jedoch bei 197°, während der Schmelzpunkt des Anhydrids bei 143°—144° liegt.

Eine nochmalige Prüfung der hier in Frage kommenden Reaction wird nach Darstellung grösserer Mengen von Untersuchungsmaterial angestellt werden und hierdurch ausdrücklich vorbehalten.

Reducirt man die Orthonitrooxyphenylessigsäure nicht in saurer, sondern in alkalischer Lösung, so entsteht Azoorthooxyphenylessigsäure, gemäss folgender Gleichung:

$$2\left\{C\left\{\begin{matrix}H_2\\OC_6H_4,\,NO_2\end{matrix}\right\}COOH\right\}+4H_2=\left\{\begin{matrix}C\left\{\begin{matrix}H_2,\,COOH\\OC_6H_4,\,N\end{matrix}\right.\\C\left\{\begin{matrix}OC_6H_4,\,N\\H_2,\,COOH\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}+4H_2O.$$

Am besten verfährt man bei der Reduction in folgender Weise: In eine 10% wässerige Lösung von orthonitrooxyphenylessigsaurem Natron wird unter gelindem Erwärmen Natriumamalgam in kleinen Portionen eingetragen. Hierbei färbt sich die ursprünglich gelbroth aussehende Lösung dunkler. Nach einiger Zeit beginnt die Ausscheidung eines krystallinischen Niederschlages, welcher nach dem Erkalten der Masse abgesaugt und in wenig Wasser gelöst wird. Säuert man die Lösung mit Essigsäure oder Salzsäure schwach an, so fällt Azoorthooxyphenylessigsäure in Form kleiner, schön gelbroth gefärbter Krystallnadeln aus.

Dieselbe reagirt schwach sauer, ist in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Alkalien mit gelber, in Salzsäure mit rother Farbe löslich. Beim vorsichtigen Erhitzen auf Platinblech schmilzt sie zunächst bei 151°—152° zu einer schön weinrothen Flüssigkeit, zersetzt sich bei weiterem Erhitzen unter Ausstossen gelber Dämpfe und verbrennt schliesslich mit russender Flamme unter Zurücklassung einer voluminösen Kohle. Soweit bis jetzt festgestellt werden konnte, scheint sie gut characterisirte Salze zu bilden; das Silbersalz, welches der Analyse unterworfen wurde, ist schwach explosiv. Am besten lässt sich die Säure aus starkem Alkohol umkrystallisiren.

Die Untersuchung über die Reduction der Orthonitrooxyphenylessigsäure und über die sich durch dieselbe bildenden Körper werde ich fortsetzen und hoffe, recht bald Weiteres darüber berichten zu können.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium im März 1882.

Bemerkungen über zwei chemische Publicationen;

von

M. Nencki.

Den Lesern dieses Journals dürfte es bekannt sein, dass Herr Max Wittenberg[1]) durch Erhitzen von Citronensäure und Resorcin mit conc. Schwefelsäure ein krystallisirtes Produkt von der Zusammensetzung $C_{21}H_{18}O_6$ erhielt, welches er wegen der blauen Fluorescenz seiner alkalischen Lösung mit dem Namen Resocyanin bezeichnete. Kurz darauf veröffentlichte Herr W. Schmid[2]) die Beobachtung, dass durch Erhitzen von Acetessigäther und Resorcin mit Chlorzink oder conc. Schwefelsäure ebenfalls Resocyanin gebildet wird.

In Folge der Lectüre eines Referates in den Berliner Berichten über die Arbeit Wittenberg's fühlte Herr Georg Fraude[3]) das Bedürfniss, „weil er sich schon vor längerer Zeit mit fast der gleichen Reaction beschäftigte", auch seine Beobachtungen hierüber zu publiciren.

Die ganze Mittheilung von Fraude beschränkt sich auf die Beschreibung des Factums, dass beim Erhitzen von einem Molekül Weinsäure mit zwei Molekülen Resorcin unter Zusatz von 1% (?) Schwefelsäure auf 165—168° ein Harz resultirt, dessen alkalische Lösungen grün fluoresciren und der durch Brom in einen mit carmoisinrother Farbe in Alkalicarbonaten löslichen Farbstoff verwandelt wird. Bezugnehmend auf die Arbeit Wittenberg's sagt er ferner, dass auch er durch Erhitzen von Resorcin mit Citronensäure und conc. Schwefelsäure ein Produkt erhalten habe, das durch seine blaue Fluorescenz in alkalischer Lösung ausgezeichnet sei. Herr Fraude sagt nichts davon, ob er die Körper krystallinisch und in reinem Zustande erhalten habe. Im Gegentheil, er erklärt „nicht in der Lage zu sein, Mittheilungen über die Zusammensetzung dieser Körper zu machen", beabsichtigt auch gar nicht den Gegenstand weiter

---

[1]) Dies. Journ. [2] 24, 125.

[2]) Das. [2] 25, 81.

[3]) Ber. Berl. chem. Ges. 1881, S. 2558.

zu verfolgen, noch Herrn Wittenberg in Verfolg seiner Arbeit in den Weg treten zu wollen. Er giebt sich aber auch nicht die Mühe, die in einem deutschen Journal publicirte Originalarbeit Wittenberg's durchzulesen. Da aber in dem Referat in den Berliner Berichten angegeben ist, dass das reine Resocyanin in Alkalien farblos mit blauer Fluorescenz löslich ist, sein Produkt aber in Alkalien zwar blau fluorescirte, aber mit rother Farbe sich löste, so ist es ihm bequemer mit der Phrase: „Es muss dahin gestellt bleiben, ob der von mir aus der Citronensäure erhaltene Farbstoff damit (scl. mit dem Resocyanin) identisch ist" sich über diese Schwierigkeit hinwegzusetzen. Es würde ihn ja einige Stunden Arbeit kosten, das Produkt von Wittenberg darzustellen und mit dem seinigen zu vergleichen. Wittenberg[1]) hebt ausdrücklich hervor, dass, solange das Resocyanin nicht ganz rein ist es sich in Alkalien mit weinrother Färbung löst und blaugrün fluorescirt. So wenig aber sich Herr Fraude um die Reindarstellung und Feststellung der Zusammensetzung seiner Substanzen kümmert, so schnell weiss er für dieselben einen Namen zu finden, und so sind wir um zwei Namen, nämlich Resorcintartreïn und Resorcincitreïn reicher geworden, unter denen man sich aber zwei Dinge zu denken hat, für die es eigentlich nur einen unparlamentarischen Namen giebt.

In dem letztausgegebenen Hefte der berliner Berichte Jahrgang 1882 S. 555 theilen uns die Herren S. Damm und L. Schreiner mit, dass sie wegen der grossen Aehnlichkeit der Bernsteinsäure mit der Phtalsäure auf Veranlassung des Professor von Marx, Untersuchungen über das Verhalten der Bernsteinsäure gegen Phenole bei Gegenwart wasserentziehender Mittel unternommen haben. Wie sie selbst mittheilen hat in Bezug auf die Bernsteinsäure ihre Untersuchung nicht das gewünschte Resultat geliefert; auch erfuhren sie, allerdings erst während sie mit der Untersuchung des aus Bernsteinsäure und Resorcin entstandenen Produktes beschäftigt waren, dass dasselbe bereits unter dem

[1]) A. a. O. S. 126.

Namen: Malins Substanz von Baeyer erwähnt wird, jedoch noch nicht näher untersucht zu sein scheint. Sie beschreiben sodann, dass Pyrogallol und Bernsteinsäure bei Gegenwart wasserentziehender Mittel eine krystallinische Verbindung bilden und auch Weinsäure, Citronensäure, Glycerin, Oxamid u. s. w. mit Chlorizink geschmolzen Produkte liefern, die sich mit grüner bis blauer Fluorescenz in Alkalien lösen. —

Hätten sich diese Herren, resp. ihre Lehrer nur die geringste Mühe gegeben, sich in der chemischen Literatur umzuschauen, so wäre ihnen unmöglich entgangen, dass die meisten ihrer neu darzustellenden Produkte bereits bekannt sind. Das Succinylfluoresceïn wurde von N. Sieber und mir[1]) vor, mehr als einem Jahre beschrieben, noch früher sogar hat J. Rosicki[2]) aus Isobernsteinsäure und Resorcin das Isosuccineïn dargestellt und analysirt. Ueber die Einwirkung von Glycerin auf Phenole liegen Angaben von Reichl[3]) vor, und das aus Resorcin durch Chlorzink erhaltene Produkt wird aller Wahrscheinlichkeit nach identisch sein mit der durch Einwirkung von Salzsäure oder Schwefelsäure auf Resorcin entstehenden und von L. Barth und H. Weidel[4]) ausführlich beschriebenen Substanz. —

Ich habe gerade diese zwei Publicationen aus den Berliner chemischen Berichten herausgegriffen, weil die in ihnen behandelten Gegenstände mich speciell angehen. Es wäre aber eine leichte Sache noch weitere „Originalmittheilungen" à la Fraude u. s. w. vorzuführen. Der Grund aber, weshalb ich dies überhaupt thue, ist der, dass ich die Herausgeber resp. Redacteure chemischer Zeitschriften darauf aufmerksam machen möchte, mit welcher Nachlässigkeit und Rücksichtslossigkeit gegen das chemische Publikum manche chemische Arbeit jetzt fabricirt wird. Nach meiner Ansicht wäre es viel richtiger, im Interesse der Wissenschaft und

[1]) Dies. Journ. [2] 23, 153.
[2]) Ber. Berl. chem. Ges. 1880, S. 208.
[3]) Das. 1876, S. 1429, u. Dingler's Journ. 235, 232.
[4]) Ber. Berl. chem. Ges. 1877, S. 1464.

auch der Verfasser selber, wenn solche Mittheilungen ungedruckt blieben. —

Bern, im März 1882.

Ueber die aus Ketonen hervorgehenden Dinitroverbindungen;

von

G. Chancel.[1])

Nach einer vor einigen Jahren veröffentlichten Abhandlung[2]) des Verfassers wird durch Einwirkung von conc. Salpetersäure auf Diäthylketon, neben Propionsäure Dinitroäthan: $C_2H_4(NO_2)_2$ erzeugt. Dieser Vorgang findet durch folgende Gleichung seine Erläuterung:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}CO + 2\,NO_2OH = C_2H_5, COOH + H_2O + C_2H_4(NO_2)_2.$$

In gleicher Weise entsteht aus Dipropylketon das Dinitropropan neben Buttersäure. Die beiden genannten Dinitrokörper sind mit den auf anderem Wege dargestellten gleichnamigen Verbindungen[3]) identisch; beide enthalten das Radical Dinitromethyl: $CH(NO_2)_2$; das Dinitroäthan hat die Zusammensetzung: $CH_3, CH(NO_2)_2$.

Dinitropentan („acide amylnitreux"): $C_4H_9, CH(NO_2)_2$ wird durch Einwirkung von Salpetersäure auf Diamylketon (Capron) neben Capronsäure gewonnen. Das letztere ist das Produkt der trocknen Destillation von capronsaurem Kalk, und zwar wurde die über 175° übergehende Fraction des Rohdestillates dazu verwandt. Durch Zersetzung des Kaliumsalzes vom Dinitropentan mit Salzsäure gewinnt man das letztere als ölige, schwere Flüssigkeit. — Seine Kaliumverbindung: $C_4H_9, CK(NO_2)_2$ krystallisirt aus Wasser in glänzenden gelben Blättchen, ähnlich ist das schwerer lösliche Silbersalz. — Reductionsmittel verwandeln das Di-

---

[1]) Auszug aus Compt. rend. 94, 399.

[2]) Das. 87, 1405.

[3]) ter Meer, Ann. Chem. Pharm. 181, 6 ff.

nitropentan in normale Valeriansäure, Ammoniak und Hydroxylamin:

$$C_4H_9, CH(NO_2)_2 + 8H = H_2O + C_4H_9, COOH + H_3N + \left.\begin{matrix} H_2 \\ HO \end{matrix}\right\} N.$$

Dinitrobutan („acide butylnitreux"): $C_3H_7, CH(NO_2)_2$, ist dem obigen Homologen ähnlich; es entsteht neben Normal-Valeriansäure aus Dibutylketon: $\left.\begin{matrix} CH_2, C_3H_7 \\ CH_2, C_3H_7 \end{matrix}\right\} CO$, welches als unter 175° destillirendes Nebenprodukt der Darstellung von Capron (aus dem Kalksalz der Gährungscapronsäure, welche Normal-Valeriansäure enthält) gewonnen wird. — Dinitrobutan-Kalium krystallisirt in gelben Prismen.

Dinitrohexan („acide hexylnitreux"): $C_6H_{11}, CH(NO_2)_2$, ist das Produkt der Einwirkung von Salpetersäure auf Methylhexylketon (sog. Methylönanthol): $\left.\begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_{13} \end{matrix}\right\} CO$; daneben bilden sich Essig- und Capronsäure. — Das aus seinem, in schön gelben Blättern krystallisirenden Kaliumsalz isolirte Dinitrohexan bildet ein öliges Liquidum, schwerer als Wasser. Bemerkenswerth ist, dass bei seiner Entstehung die nitrirende Wirkung der Salpetersäure sich nur auf das complicirter zusammengesetzte Radical des Ketons erstreckt, wie aus folgender Gleichung erhellt:

$$\left.\begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_{13} \end{matrix}\right\} CO + 2NO_2OH = CH_3COOH + H_2O + C_6H_{12}(NO_2)_2.$$

Gleich seinen Homologen verwandelt sich das Dinitrohexan durch Behandeln mit Reductionsmitteln in die Fettsäure von gleicher Zahl Kohlenstoffatome: Capronsäure und in Ammoniak, sowie Hydroxylamin.

Aus den Beobachtungen über die Einwirkung der Salpetersäure auf Isovaleron (Diisobutylketon), sowie Isobutyron (Diisopropylketon), welche einfacher zusammengesetzte Nitroverbindungen liefern, als die isomeren normalen Ketone (Valeron und Butyron), ergiebt sich, dass nur solche Ketone in eine Fettsäure und ein Dinitroderivat zerlegt werden, welche wenigstens ein primäres Radical: CH_2R' enthalten.

Ueber die Verbindungen der ein- und zweibasischen Fettsäuren mit Phenolen;

von

M. Nencki.

4. Mittheilung.

In der letzten Mittheilung über diesen Gegenstand[1]) wurde angegeben, dass ähnlich wie durch Erhitzen von Resorcin und Ameisensäure das Resaurin, so durch Erhitzen des Phenols und der Ameisensäure mit Chlorzink eine Substanz von den Eigenschaften des Aurins entsteht. Die mit dem damals erhaltenen Produkte ausgeführten Analysen ergaben mit der Formel des Aurins keine scharf stimmenden Zahlen. Ich habe seither gemeinschaftlich mit meinem Assistenten Dr. Wilhelm Schmid diese Untersuchungen fortgesetzt, und sind die erzielten Resultate zum Theil auch in der Doctordissertation des Herrn Schmid veröffentlicht worden. —

Wir haben zunächst das Aurin aus Ameisensäure und Phenol in grösserer Menge dargestellt und uns von der Identität desselben mit dem aus Phenol und Oxalsäure durch Erhitzen mit Schwefelsäure erhaltenen Aurin überzeugt. Was die Darstellung betrifft, so haben wir gesehen, dass die zuerst angewandten Verhältnisse ziemlich das günstigste Resultat geben. 10 Grm. Ameisensäure, 30 Grm. Phenol und 40 Grm. Chlorzink werden in einem kleinen Kolben mit eingesenktem Thermometer am Rückflusskühler erhitzt. Es ist gut, die Temperatur der Schmelze nicht über 120° steigen zu lassen und dafür etwas länger, bei Anwendung von 30 Grm. Phenol circa 3 Stunden zu erhitzen. Die Schmelze wird sodann in Wasser gegossen und im Dampfstrome destillirt, wodurch das Aurin von unverändertem Phenol befreit wird. Der Farbstoff hinterbleibt dann in der Retorte als festes grünes, metallisch glänzendes Harz. Nach mehrfachen Versuchen, aus dem Rohprodukt reines Aurin darzustellen, hat uns das

[1]) Dies. Journ. [2] 23, 546.

von Zulkowsky[1]) empfohlene Verfahren zum gewünschten Ziele geführt. Nach seiner Vorschrift wurde das Rohprodukt in Natronlauge gelöst und in die Lösung ein Strom von schwefliger Säure so lange eingeleitet, bis die Flüssigkeit vollständig entfärbt war; es wurde hierbei eine ziemliche Menge einer braunen Substanz ausgeschieden. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit wurde gelinde erwärmt, und mit Salzsäure der Farbstoff in rothen Flocken ausgeschieden. Nachdem dieselben auf einem Filter gesammelt und gut ausgewaschen waren, haben wir die Substanz zum zweiten Male in saurem schwefligsaurem Natron gelöst, wobei nur noch Spuren des braunen Körpers zurückblieben. Die filtrirte Flüssigkeit wurde mit Salzsäure angesäuert und einige Tage in der Kälte stehen gelassen. Nach dieser Zeit schied sich der Farbstoff in schönen, rothen Flocken aus; dieselben wurden abfiltrirt, ausgewaschen bis zum Verschwinden der Chlorreaction und schliesslich im Luftbade bei 110° bis zum constanten Gewicht getrocknet.

Die Analyse derselben ergab folgende Zahlen:

0,2848 Grm. gaben 0,8160 Grm. CO_2 und 0,1372 Grm. H_2O oder 78,13 % C und 5,34 % H.

0,3022 Grm. gaben 0,8679 Grm. CO_2 und 0,1404 Grm. H_2O oder 78,33 % C und 5,16 % H.

Gefunden.		Das Aurin $C_{19}H_{14}O_5$ enthält:	
78,13 % und	78,33 % C		78,62 % C
5,34 „ „	5,16 „ H		4,83 „ H

Diese Resultate, verbunden mit den total gleichen Eigenschaften unseres Präparates mit dem aus Corallin dargestellten Aurin, lassen wohl keinen Zweifel, dass beide identisch sind. Wenn es übrigens noch weiterer Beweise für die Identität bedürfte, so finden sich diese in der Analogie der Ameisensäure-Chlorzink-Reaction mit anderen Phenolen. Wie wir aus Phenol und Resorcin das Aurin resp. Resaurin erhielten, so haben wir auf gleiche Weise aus Kresol und Orcin die entsprechenden Farbstoffe dargestellt. —

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **194**, 124.

Kresolaurin.

Käufliches Kresol wurde wiederholt rectificirt und die bei 200° übergehende, also hauptsächlich aus Parakresol bestehende Fraktion zur Darstellung des Farbstoffs verwendet. Man erhitzt 1 Theil Ameisensäure mit 2 Theilen Kresol und 2,5 Theilen Chlorzink in einem Kölbchen auf 105—110° und zwar bei Anwendung von 20 Grm. Kresol circa 4 Stunden. Die Schmelze wurde in Wasser gegossen und durch Destillation im Dampfstrome von unverändertem Kresol befreit. Das nach dem Erkalten hart gewordene Harz zeigt ein schwarzes, wenig glänzendes Aussehen und unterscheidet sich schon dadurch von dem Rohprodukt aus Phenol. In Alkalien löst sich dasselbe mit schöner und intensiver rother Farbe, welche einen Stich in das Blaue hat. Zur Reinigung haben wir dieses Rohprodukt nun sofort in Natronlauge gelöst, die Lösung durch Zusatz von saurem schwefligsaurem Natron entfärbt, wobei ebenfalls ein brauner Körper ungelöst bleibt und aus dem Filtrate die neue Verbindung durch Salzsäure ausgefällt. Dieselbe scheidet sich in Form schön rother Flocken aus, welche auf einem Filter gesammelt und nochmals in gleicher Weise gereinigt werden. Die gut ausgewaschene und bei 110° bis zum constanten Gewicht getrocknete Substanz wurde analysirt und gab folgende Zahlen:

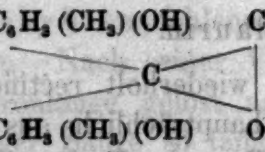
1) 0,2520 Grm. gaben 0,7337 Grm. CO_2 und 0,1380 Grm. H_2O oder 79,40 % C und 6,07 % H.

2) 0,2674 Grm. gaben 0,7788 Grm. CO_2 uud 0,1476 Grm. H_2O oder 79,43 % C und 6,13 % H.

Die aus diesen Zahlen berechnete Formel $C_{22}H_{20}O_3$

	enthält:	Gefunden: 1.	2.
C	79,51 %	79,40 %	79,43 %
H	6,02 „	6,07 „	6,13 „

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass das aus Kresol und Ameisensäure erhaltene, bis jetzt unbekannte Produkt homolog dem aus Phenol dargestellten Aurin ist. Wir bezeichnen dasselbe deshalb als Kresolaurin. Die Structurformel des Kresolaurin ergiebt sich ohne Weiteres aus der des Aurins und ist folgende:



$= C_{22}H_{20}O_3$.

Das auf obige Weise dargestellte Kresolaurin ist ein lebhaft rothes, amorphes Pulver und in seinen Eigenschaften dem Aurin ziemlich ähnlich. Es ist leicht und mit gelber Farbe löslich in Eisessig, weniger in Alkohol und Aether, schwer löslich in verdünnter Essigsäure, absolut unlöslich in Wasser. In den fixen Alkalien löst sich das Kresolaurin leicht mit fuchsinrother Farbe, mit einem Stich in's Blaue. Durch Säuren wird dasselbe aus der alkalischen Lösung in schönen rothen Flocken unverändert abgeschieden. In englischer Schwefelsäure wird das Kresolaurin beim gelinden Erwärmen aufgelöst und durch Wasser unverändert ausgefällt. Mit rauchender Schwefelsäure auf 100° erwärmt, bildet dasselbe eine Sulfonsäure, welche mit Natron und Kali krystallisirende Salze giebt, die in Wasser und Alkohol mit rother Farbe löslich sind.

Durch Zusatz vom Brom zu einer Lösung des Kresolaurins in Alkohol und Eisessig entsteht ein Bromprodukt, welches durch Wasser als braunes amorphes Pulver abgeschieden werden kann. Dasselbe giebt mit Natron und Kali krystallisirende Verbindungen von grünem Metallglanz, die sich in Alkohol und Wasser mit höchst intensiver, rother Farbe lösen. Der ursprüngliche Farbstoff, sowie auch die Sulfonsäure und das Bromprodukt werden durch Erwärmen mit Natronlauge nicht zerstört.

Da die Farbe des Kresolaurins eine hübschere war, als die des Phenolaurins, so war die Möglichkeit vorhanden, dieselbe vielleicht technisch zu verwerthen. Herr Prof. Gnehm, in der Farbenfabrik von Bindschedler und Busch in Basel, hat uns aber über die ihm eingesandten Farbstoffmuster Folgendes mitgetheilt: „Ich bin sehr rasch zur Ueberzeugung gekommen, dass die Farbe in der Form (bezieht sich auf reines Kresolaurin) keine Aussicht auf Verwendung hat. Im Verhalten gegen Fasern gleicht der Farbstoff ausserordentlich dem Corallin: in alkalischem Bad geht er roth

auf, in saurem gelb. Die grosse Empfindlichkeit gegen Säuren macht den Farbstoff unbrauchbar. Was die Sulfonsäure und das Bromprodukt anbelangt, so stimmt ihr Verhalten gegen Alkalien und Säuren mit den bezüglichen Eigenschaften des ursprünglichen Farbstoffes überein. Die Nuance ist eine andere, mehr bräunliche, jedoch keineswegs so günstige, dass abgesehen von der leichten Veränderlichkeit durch Säuren und Alkalien der Farbstoff eine Concurrenz mit den gebräuchlichen Farbstoffen aushalten könnte."

Orcinaurin.

Dieser Körper, dessen Bildung in der letzten Mittheilung erwähnt wurde, entsteht wenn ein Theil Ameisensäure, ein Theil wasserfreies Orcin und zwei Theile Chlorzink, bei Anwendung von 20 Grm. Orcin, zwei Stunden auf dem Wasserbade erhitzt werden. Die Schmelze wird hierauf in Wasser gegossen, welches das Chlorzink und das unveränderte Orcin auflöst, während das neue Produkt als amorphes Pulver ungelöst zurückbleibt. Dasselbe wird abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet. Löst man das trockne Pulver in ziemlich viel siedendem Eisessig und filtrirt heiss, so scheidet sich nach dem Erkalten die neue Verbindung in braunrothen Nadeln aus. Dieselben wurden auf einem Filter gesammelt und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt. So dargestellt erscheint die Substanz in braunrothen Nadeln, welche lufttrocken noch Essigsäure enthalten, die sie jedoch im Exsiccator über Natronkalk ziemlich rasch verlieren. Die zuletzt über Schwefelsäure getrocknete Verbindung verlor im Luftbade bei 100° nichts mehr an Gewicht; die Analyse derselben ergab folgende Zahlen:

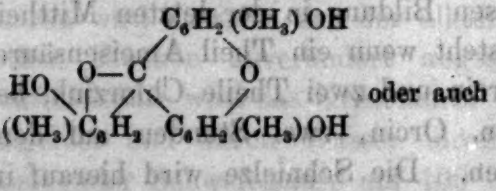
1) 0,2144 Grm. gaben 0,5718 Grm. CO_2 und 0,1010 Grm. H_2O oder 72,71 % C und 5,22 % H.

2) 0,2015 Grm. gaben 0,5379 Grm. CO_2 und 0,0927 Grm. H_2O oder 72,80 % C und 5,11 % H.

Die aus diesen Zahlen berechnete Formel $C_{22}H_{10}O_5$

	ergiebt:	Gefunden: 1.	2.
C	72,92 %	72,71 %	72,80 %
H	4,9 „	5,22 „	5,11 „

Würde die Verbindung ganz dem Resaurin entsprechen, wie das Kresolaurin dem Phenolaurin, so müsste dieselbe die Zusammensetzung $C_{22}H_{20}O_6$ haben. Wie man sieht, unterscheidet sich die aus den analytischen Belegen berechnete Formel $C_{22}H_{18}O_5$ von obiger einzig und allein durch ein Minus von einem Molekül Wasser. Es tritt demnach bei der Bildung der Substanz aus Orcin, Ameisensäure und Chlorzink, die wir der Analogie halber mit „Orcinaurin" bezeichnen wollen, noch ein Molekül Wasser aus; man kann sich demnach die Constitution des Orcinaurins in folgender Weise veranschaulichen:



je nachdem man sich das Wasser als aus zwei Hydroxylgruppen oder aus einer Hydroxyl- und einer Methylgruppe ausgetreten denkt. Das Orcinaurin löst sich leicht mit braungelber Farbe in Aether, Alkohol und Eisessig, es ist unlöslich in Wasser. Seine Eigenschaften sind überhaupt sehr ähnlich denen des Resaurins. Wie letzteres, so löst sich auch das Orcinaurin mit braunrother Farbe in Alkalien und wird durch Zusatz von Säuren als amorphes Pulver wieder ausgefällt. Mit englischer Schwefelsäure erwärmt, löst es sich auf und wird durch Wasser unverändert abgeschieden; mit rauchender Schwefelsäure erhitzt, bildet es eine Sulfonsäure. Erwärmt man ein Gemisch von Orcinaurin, Essigsäureanhydrid und wasserfreiem, essigsaurem Natron so lange in einem Kölbchen mit Rückflusskühler, bis das Orcinaurin vollständig gelöst ist, so erhält man ein Acetylderivat des Orcinaurins. Durch gelindes Erwärmen mit absolutem Alkohol wird vorerst das unveränderte Essigsäureanhydrid zerstört, aus der alkoholischen Lösung erhält man nach dem Verdunsten des Lösungsmittels das Acetylderivat in Form eines blassrothen amorphen Pulvers, welches über Schwefelsäure bis zu constantem Gewicht getrocknet, folgende Zahlen gab:

0,1710 Grm. gaben 0,4365 Grm. CO_2 und 0,0806 Grm. H_2O oder 69,59 % C und 5,20 % H.

Hieraus berechnet sich die Formel eines Monoacetylderivates des Orcinaurins von der Zusammensetzung:

$$C_{22}H_{17}O_5(C_2H_3O).$$

Dieselbe enthält:		Gefunden:
C	69,56 %	69,59 %
H	4,83 „	5,20 „

Das Monoacetylorcinaurin ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Es ist uns nicht gelungen, dasselbe krystallinisch zu erhalten.

Wir haben auch versucht aus dem Resaurin ein Acetylderivat darzustellen. Zu dem Zwecke wurde vollkommen trockenes und reines Resaurin mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem, essigsaurem Natron längere Zeit am Rückflusskühler gekocht, bis alles Resaurin gelöst war. Als sich beim Erkalten nichts abgeschieden hatte, wurde die Schmelze zur Zerstörung des unveränderten Essigsäureanhydrids mit absolutem Alkohol gelinde erwärmt, schliesslich zum Sieden erhitzt und filtrirt. Aus der erkalteten alkoholischen Lösung schied sich nach einiger Zeit ein hellziegelrothes Pulver aus, welches noch einmal aus absolutem Alkohol umkrystallisirt und über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknet wurde. Die Analyse des so erhaltenen Präparates ergab folgende Zahlen:

0,2322 Grm. gaben 0,5743 Grm. CO_2 und 0,0934 Grm. H_2O oder 67,44 % C und 4,47 % H.

Es war somit unverändertes Resaurin (enthält 67,43 % C u. 4,16 % H). Auch mit Benzoylchlorid gelang es uns nicht, eine gut charakterisirte Verbindung des Resaurins zu erhalten.

Die Ausbeute an Aurin und dessen Homologen ist je nach der Natur des Phenols verschieden. Am glattesten verläuft die Ameisensäure-Chlorzink-Reaction mit Resorcin; schon geringer ist die Ausbeute an Orcinaurin. Aus Phenol und Kresol erhielten wir etwa 20 % der berechneten Menge. Auch ist es vortheilhafter in kleinem Maassstabe zu operiren, da bei Anwendung grösserer Mengen das Erhitzen längere Zeit fortgesetzt werden muss, wodurch mehr

braune Produkte entstehen und die Ausbeute an reinem Farbstoff sich verringert. Wie das Aurin, so werden auch das Resaurin, Orcinaurin und Kresolaurin durch Reductionsmittel in die entsprechenden Leukoverbindungen übergeführt.

Die Entstehung des Aurins und seiner Homologen, beim Erhitzen der Phenole mit Ameisensäure und Chlorzink erfolgt jedenfalls nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{3\,(C_6H_5OH)}_{\text{Phenol}} + \underbrace{CH_2O_2}_{\text{Ameisensäure}} = \underbrace{C_{19}H_{16}O_3}_{\text{Leukaurin}} + 2\,H_2O$$

Das in erster Instanz entstandene Leukaurin wird aber sofort zu Aurin oxydirt.

Diese Synthese des Aurins und dessen Homologen ist demnach die direkteste Bestätigung der, namentlich durch die Arbeiten von E. und O. Fischer ziemlich allgemein angenommenen Ansicht, dass, einerseits das Aurin, andererseits das Pararosanilin Hydroxyl- resp. Amidoderivate des Triphenylmethans sind. Das Verhalten der Ameisensäure gegen Phenole beim Erhitzen mit Chlorzink ist analog dem Verhalten dieser Säure beim Erhitzen mit Anilin oder Guanidin. Weith[1]) zeigte, dass das Hofmann'sche Methenyldiphenyldiamin schon beim blossen Erhitzen von Ameisensäure und Anilin sich bildet, welche Beobachtung ihn auch zur richtigen Interpretation der Entstehung der Guanamine führte. Das oben Gesagte wird durch folgende Gleichungen veranschaulicht:

1) $$\underbrace{CHOOH}_{\text{Ameisensäure}} + 2\,\underbrace{(NH_2C_6H_5)}_{\text{Anilin}} = \underbrace{CH\begin{matrix}=N-C_6H_5\\ -NH-C_6H_5\end{matrix}}_{\text{Methenyldiphenyldiamin}} + 2\,H_2O.$$

2) $$\underbrace{CHOOH}_{\text{Ameisensäure}} + 2\,\underbrace{\left(C\begin{matrix}=NH\\ -NH_2\\ -NH_2\end{matrix}\right)}_{\text{Guanidin}} = \underbrace{CH\begin{matrix}=N-C=NH\\ -NH-C=NH\end{matrix}NH}_{\text{Formoguanamin}} + 2H_2O + NH_3.$$

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 1876, S. 457.

$$3)\quad CHOOH + 3\,(C_6H_5\text{-}OH) = CH\!\left(C_6H_4\text{-}OH\right)_3 + 2\,H_2O.$$

Ameisensäure — Phenol — Methenyltriphenol (Leukaurin)

Aus der Ameisensäure wird also durch Erhitzen ihres Anilin- resp. Guanidinsalzes oder durch Erhitzen der Säure mit Phenolen und wasserentziehenden Mitteln sehr leicht der dreiwerthige Rest CH abgespalten und so erklärt es sich, weshalb Ameisensäure mit Phenolen und Chlorzink erhitzt sofort die entsprechenden Aurine bildet. Es ist übrigens möglich, ja sogar wahrscheinlich, dass ähnlich wie aus Essigsäure und Resorcin zuerst das Resacetophenon gebildet wird, welches letztere erst durch weitere Condensation in die Farbstoffe — das Resaceteïn und das Acetfluoresceïn — übergeht, so auch aus Ameisensäure und Resorcin zuerst das Formylketon $= C_6H_3(OH)_2COH$ entsteht, welches aber, wie man sieht, nichts anderes als Resorcylaldehyd ist. Dieser letztere Aldehyd verbindet sich dann sofort mit zwei anderen Resorcinmolekülen unter Austritt von H_2O zu Leukoresaurin. Von diesem Gesichtspunkte aus reiht sich die Synthese der Aurine aus Ameisensäure und Phenolen an die zahlreichen aus Benzaldehyd, resp. Benzotrichlorid und Phenolen oder aromatischen Aminen, namentlich von Doebner dargestellten Verbindungen an und ich bin der Ansicht, dass aus aromatischen Oxyaldehyden und Phenolen eine ganze Reihe homologer und isomerer Aurine sich darstellen lassen wird. Salicyl- oder Paroxybenzaldehyd mit Phenol oder Kresol und Chlorzink oder auch conc. SO_4H_2 erhitzt gehen in Farbstoffe über, welche die grösste Aehnlichkeit mit dem Aurin resp. Kresolaurin haben. Genauere Angaben hierüber muss ich jedoch für eine spätere Mittheilung vorbehalten.

Seit der Entdeckung von Kolbe und Schmitt, sowie Persoz, dass beim Erhitzen von Phenol und Oxalsäure mit Schwefelsäure Corallin entsteht, wurden verschiedene Hypothesen über den Verlauf des Processes aufgestellt. Dale und Schorlemmer,[1]) welche zeigten, dass das Corallin ein

[1]) Ann. Chem. Pharm. 196, 79.

Gemisch verschiedener krystallisirbarer Verbindungen sei, deren Hauptbestandtheil das Aurin ist, suchten die Bildung des Letzteren aus Phenol, Oxalsäure und Schwefelsäure durch folgende Gleichung zu erklären:

$$\underbrace{C_2H_2O_4}_{\text{Oxalsäure}} + 3\underbrace{C_6H_6O}_{\text{Phenol}} = \underbrace{C_{19}H_{14}O_3}_{\text{Aurin}} + \underbrace{CH_2O_2}_{\text{Ameisensäure}} + 2H_2O.$$

Aus unserer Untersuchung geht dagegen hervor, dass vielmehr auch beim Oxalsäureprocess aus der nascirenden Ameisensäure und Phenol Aurin entsteht. Ich halte ferner für wahrscheinlich, dass bei der Aurindarstellung mittelst Oxalsäure und Schwefelsäure Nebenprodukte entstehen, homolog denen, welche Gukassiantz und Claus durch Erhitzen von Resorcin und Oxalsäure erhalten haben.

Eigenthümlich ist bei der Condensation mittelst Chlorzink das Eingreifen der Säurereste in den Benzolkern. Ich habe im Laufe dieser Untersuchungen statt Chlorzink ein anderes wasserentziehendes Mittel, nämlich Phosphoroxychlorid angewandt und gesehen, dass auch mittelst dieses Körpers Phenole mit ein- und mehrbasischen Säuren unter Wasseraustritt sich vereinigen. Der Säurerest verbindet sich aber im Allgemeinen stets mit dem hydroxylischen Sauerstoff, so dass nicht Ketone, sondern Säureäther der Phenole entstehen. Man kann auf diese Weise aus Essigsäure, Benzoësäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure u. s. w. durch Erhitzen mit den entsprechenden Phenolen und Phosphoroxychlorid mit Leichtigkeit die entsprechenden Aether darstellen, zumal die Reaction in vielen Fällen ganz quantitativ verläuft. Nur beim längeren Erhitzen, wo wahrscheinlich die entstandene Phosphorsäure mit in Reaction tritt, bilden sich Ketone, sowie durch weitere Condensation der letzteren Farbstoffe. Herr Rasiński aus Warschau hat die genauere Verfolgung dieser Reaction übernommen und wird in kurzer Zeit seine Beobachtungen hierüber veröffentlichen. Ich will mich deshalb nur auf die Beschreibung der Einwirkung des Phosphoroxychlorids auf Phenol und Oxalsäure, wobei ich anfangs die Bildung von Aurin erwartete, beschränken.

Wird ein Theil Phenol, ein Theil trockne Oxalsäure und ein Theil Phosphoroxychlorid in einem Kolben auf 115°

erwärmt, so findet eine lebhafte Reaction statt, die Masse schäumt stark und es entweicht viel Salzsäure. Nach längerem Erhitzen, während dessen die Temperatur bis auf 135° gesteigert wird, hört das Schäumen vollständig auf, und wenn auf erneuten Zusatz von Oxychlorid das Schäumen nicht mehr eintritt, wird die Schmelze in kaltes Wasser gegossen. wodurch das neue Produkt als gelbe krystallinische Masse ausfällt. Das Rohprodukt, welches stets Spuren eines, dem Aurin ähnlichen Farbstoffes enthält, wird abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und auf Fliesspapier getrocknet. Durch Umkrystallisiren der neuen Verbindung aus absolutem Alkohol erhält man sie in schönen, farblosen Prismen, welche lufttrocken im Exsiccator über Schwefelsäure nichts mehr an Gewicht verlieren. Ihre Elementaranalysen ergaben folgende Zahlen:

0,2670 Grm. der Substanz gaben 0,6795 Grm. CO_2 und 0,1054 Grm. H_2O oder 69,40 % C und 4,34 % H.

0,2486 Grm. der Substanz gaben 0,6366 Grm. CO_2 und 0,1040 Grm. H_2O, entsprechend 69,83 % C und 4,65 % H.

Die aus diesen Zahlen berechnete Verbindung: $C_{14}H_{10}O_4$

		Gefunden.	
	enthält:	1.	2.
C	69,42 %	69,83 %	69,40 %
H	4,13 „	4,65 „	4,34 „

Der Körper ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, woraus er durch Wasserzusatz krystallinisch abgeschieden wird, sehr wenig löslich in Aether. Im Capillarröhrchen schmilzt er bei 130°, jedoch unter theilweiser Zersetzung. Durch längeres Kochen schon mit Wasser allein, viel leichter durch Kochen mit wässerigen Mineralsäuren oder Alkalien wird er zersetzt. Um die Spaltungsprodukte näher zu charakterisiren, haben wir 2 Grm. der Substanz mit 1 Grm. Kalihydrat und 50 Ccm. Wasser eine halbe Stunde lang am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit mit Salzsäure übersättigt und destillirt. In dem stark nach Phenol riechenden Destillate konnten durch die Reactionen mit Eisenchlorid und Bromwasser das Phenol und im Retortenrückstande die Oxalsäure durch essigsaures Calcium leicht nachgewiesen werden. Wird

der Körper mit conc. Salpetersäure erwärmt, bis keine rothen Dämpfe mehr entweichen, so wird er in Pikrinsäure verwandelt, welche durch die Schmelzpunktbestimmung und die Cyankaliumreaction identificirt wurde.

Durch die Zahlen der Analyse, sowie durch das ganze Verhalten ist also diese Substanz hinreichend als neutraler Phenoläther der Oxalsäure $= \begin{matrix} CO—OC_6H_5 \\ CO—OC_6H_5 \end{matrix} = C_{14}H_{10}O_4$ gekennzeichnet.

Bern, im März 1882.

Ueber die Zulässigkeit gegypster Weine;

mitgetheilt

von

M. Nencki.

Durch eine Verordnung der Regierung des Kantons Bern, betreffend die Untersuchung geistiger Getränke vom 10. September 1879, wurde bestimmt, dass die Klärung mittelst Gyps (Platriren) dem Weine nur einen Gehalt von höchstens 2 Grm. schwefelsauren Kalis per Liter zuführen dürfe. Diese Vorschrift ist vielfach von Weinhändlern und anderen Interessenten als eine zu rigorose und den Weinhandel schädigende angefochten worden. Durch Grossrathsbeschluss wurde dann die Direction des Innern des Kantons aufgefordert zur Ausarbeitung eines Entwurfes zu einem Gesetze, betreffend Lebensmittelpolizei und öffentliche Gesundheitspflege.

Da dabei auch die Revision der oben erwähnten Verordnung in Betracht kam, so hat die Direction des Innern die Herren Dr. Lichtheim, Professor der inneren Medicin, Dr. Luchsinger, Professor der Pharmakologie und mich beauftragt, folgende Fragen zu beantworten:

1) Sind Weine, welche über 2 Grm. schwefelsaures Kali per Liter enthalten, bei längerem oder kürzerem Gebrauche als der Gesundheit nachtheilig zu betrachten?

2) Ist es überhaupt angezeigt, bei Aufstellung neuer gesetzlicher Vorschriften einen Maximalgehalt an schwefelsaurem Kali per Liter Wein festzusetzen und eventuell welchen?

3) Ist die Einwirkung des Genusses platrirter Weissweine (Marsala, Palermo u. a.) auf den Organismus eine verschiedene, vielleicht intensivere, von derjenigen, welche platrirte Rothweine verursachen?

Wir veröffentlichen hiermit unseren Bericht in der Voraussetzung, dass auch für andere Fachgenossen derselbe von Interesse sein könnte.

Ueber die Zulässigkeit gegypster Weine.

Die von der Direction des Innern an uns gestellten Fragen sind in Frankreich nahezu seit 40 Jahren Gegenstand lebhafter Discussionen und einer Anzahl von Gutachten an die Behörden gewesen. Die Ansichten, ob das Gypsen der Weine irgendwie gesundheitsschädlich, resp. der Verkauf gegypster Weine von Staatswegen zu verbieten sei, sind bis auf den heutigen Tag auseinandergehend; wenn auch bei der Durchsicht der hierauf bezüglichen Literatur nicht zu verkennen ist, dass in der letzten Zeit die Meinungen eher dem Gypsen ungünstig sind.[1])

Die Weine Spaniens, Italiens und Südfrankreichs sind es, welche gegypst werden. Das Versetzen des Mostes, seltener fertigen Weines mit Gyps war in einzelnen Departements Südfrankreichs von jeher üblich und diese Praxis wurde viel allgemeiner, als im Jahre 1839 ein Herr Sévane sich als Inhaber eines Patentes einer neuen Methode der Weinbereitung ankündigte, welche nichts Anderes als Ver-

[1]) Vergl. namentlich hierüber: Chevalier, du plâtrage des vins, Annales d'Hygiène publique II. 10, 79 et 299 und rapport sur les vins plâtrés (août 1862) rapporteur Bussy: Recueil des travaux du comité consultatif d'Hygiène publique de France II. 1873.

setzen des Mostes mit Gyps war. Diese Methode sollte nach ihm folgende Vorzüge darbieten:

1) beträchtliche Vermehrung des Ernteertrages;

2) grössere Lebhaftigkeit der Weinfarbe;

3) höheren Alkoholgehalt und dadurch grössere Haltbarkeit;

4) Abscheidung der Hefe und vollkommene Klarheit des Weines, wodurch Krankheiten desselben, wie namentlich Nachgährungen verhütet werden.

Es ist namentlich dieser letzte Punkt — das rasche Klären des Weines, wodurch er früher verkäuflich wird — was dem Gypsen grosse Verbreitung verschaffte. Es sind Rothweine und zwar geringere Sorten, welche gegypst werden. Das Verfahren ist folgendes: die Trauben werden gleichmässig oder schichtenweise mit Gyps vermischt. Beim Zerstampfen der Beeren kommt der Saft mit dem Gyps in direkte Berührung. Der übliche Zusatz beträgt 1—2 Kilo Gyps für 100 Kilo Trauben. Nach Girard[1]), zur Zeit Directeur du laboratoire municipal de chimie de la ville de Paris, wird gegenwärtig diese Menge bedeutend überschritten, so dass gewisse Producenten je 100 Gewichtstheile Trauben mit 9—10 Gewichtstheilen Gyps versetzen.

Seltener wird der bereits vergohrene Wein mit Gyps geschüttelt und nach dem Absetzen der klare Wein abgezogen.

Es ist klar, dass, um die Frage zu beantworten, ob gegypster Wein gesundheitsschädlich sei oder nicht, vor Allem festgestellt werden musste, welche Veränderungen der Wein durch diese Operation erleidet. Die umfassendsten und gründlichsten Untersuchungen hierüber wurden im Jahre 1857 von einer ad hoc von dem Kriegsministerium Frankreichs bestellten Commission, bestehend aus den Herren Thizeaux, Langlois, Tripier und Poggiale[2]) ausgeführt. Indem wir hier die von dieser Commission gezogenen Schlussfolgerungen mittheilen, wollen wir noch her-

[1]) Annales d'Hygiène publique 1881, III. 6, 5.

[2]) Annales d'Hygiène publique II. 10, 305.

vorheben, dass sowohl die früheren, als auch die späteren Untersuchungen über diese Frage im Wesentlichen das Gleiche ergeben haben.

Die Commission gelangte zu folgenden Resultaten:

1) Gegypste Weine lassen sich von ungegypsten durch den Geschmack im Allgemeinen nicht unterscheiden.

2) Das Gypsen vermindert die Intensität der Weinfarbe.

3) Das saure, weinsaure Kali, ein für den Wein charakteristisches Salz, wird durch den Gyps zersetzt. Die Schwefelsäure des schwefelsauren Kalks bildet mit dem Kali des Weinsteins schwefelsaures Kali, das im Wein gelöst bleibt, während die Weinsäure sich zum grössten Theile als weinsaurer Kalk absetzt. Es ist so begreiflich, dass durch die mehr oder weniger vollständige Entfernung der Weinsäure und Ersatz derselben durch Schwefelsäure die Asche gegypster Weine kein kohlensaures Kali enthält, wie dies bei der Asche nicht gegypster Weine der Fall ist. In Folge des Gypsens wird in der Asche das kohlensaure durch die entsprechende Menge schwefelsauren Kalis ersetzt.

4) Auch das phosphorsaure Kali, ein ebenfalls natürliches Salz des Weines, wird durch das Gypsen zersetzt. Es entsteht schwefelsaures Kali, während die Phosphorsäure als unlösliches Kalksalz zurückbleibt.

5) Dass die Menge der Kalksalze, welche in natürlichen Weinen gering ist, durch das Gypsen mehr oder weniger erhöht wird.

6) Dass also das Gypsen tief die Natur der Weine verändert; nicht allein dadurch, dass Kalksalze in den Wein in mehr oder weniger beträchtlichen Mengen eingeführt und auch die Magnesiumsalze vermehrt werden, aber vor Allem dadurch, dass das saure, weinsaure Kali des Weines durch schwefelsaures Kali ersetzt wird.

Um die Veränderung in den Aschenbestandtheilen zu illustriren, theilen wir hier die Aschebestimmungen der nicht gegypsten und gegypsten Weine aus dem Berichte Poggiale's mit.

Es enthielten im Liter:

Vins de Montpellier.

	Nicht gegypst.	Gegypst.
Schwefelsaures Kali	0,395 Grm.	2,996 Grm.
Schwefelsaurer Kalk		0,235 „
Kohlensaures Kali	1,869 „	
Phosphorsaurer Kalk, Phosphorsaure Magnesia	0,525 „	0,995 „
Thonerde, Eisenoxyd		
Kieselsäure	0,035 „	0,055 „
Kalk	0,082 „	0,142 „
Magnesia	0,066 „	0,057 „
Phosphorsaures Kali	Merkliche Menge.	
Chloride	Spuren.	Merkl. Menge.
	2,972 Grm.	4,480 „

Vins des Pyrénées orientales.

	Nicht gegypst.	Gegypst.
Schwefelsaures Kali	0,367 Grm.	7,388 Grm.
Kohlensaures Kali	1,363 „	
Schwefelsaurer Kalk		0,365 „
Phosphorsaurer Kalk, Phosphorsaure Magnesia, Thonerde	0,595 „	
Kieselsäure und Eisenoxyd	0,065 „	0,085 „
Kalk	0,097 „	0,334 „
Magnesia	0,135 „	0,512 „
Chloride	Spuren.	Merkl. Spuren.
	2,622 Grm.	10,104 Grm.

Die Volumprocente an Alkohol betrugen in nicht gegypstem Weine 13 %, in gegypstem Weine 16 %.

Während diese, sowie alle anderen über das Gypsen angestellten Untersuchungen das Verschwinden des sauren, weinsauren Kalis und dafür das Auftreten des schwefelsauren Kalis constatiren, sind die Ansichten, in welcher Form das Kaliumsulfat — ob als neutrales Salz = SO_4K_2, oder als saures, SO_4HK — in den gegypsten Weinen enthalten sei, nicht übereinstimmend. So nahmen die Herren Rousse, Jannicot und Thirault an, welcher Ansicht

auch Professor Glénard in Lyon beistimmte, dass die Umsetzung der Salze beim Gypsen nach folgender Gleichung erfolge:

$(C_4H_5O_6K)_2 + SO_4Ca = C_4H_6O_6 + C_4H_4CaO_6 + SO_4K_2$ [1])

und noch vor wenigen Jahren sprach sich Gautier [2]) in ähnlichem Sinne aus. Nach dem Gutachten von Béchamp, Prax und Garcin, sowie dem von Bussy und Buignet [3]) dagegen ist das Salz als saures, schwefelsaures Kali = SO_4HK in den gegypsten Weinen enthalten. In einer im Jahre 1879 erschienenen längeren Abhandlung Pollacci's [4]) über das Gypsen des Weines und Mostes kommt er zu folgenden Schlüssen:

„Das beim Gypsen sich bildende Kaliumsulfat ist das saure und nicht das neutrale. Die Menge desselben beträgt 1 Grm. im Liter, sofern das Gypsen beim fertigen Wein vorgenommen wurde; sie kann aber auf 5—6 Grm. steigen, wenn man den Gyps mit der Traube gähren lässt. Unabhängig von dem Gehalt an Kaliumdisulfat sind die gegypsten Weine sehr reich an schwefelsaurem und weinsaurem Calcium. Zuweilen tritt eine Reduction des Gypses unter Entbindung von Schwefelwasserstoff und Bildung von Aethylmercaptan in wechselnden Verhältnissen ein, je nach der angewendeten Menge Gyps und Dauer der Gährung; dieses Mercaptan bildet sich auch in geschwefelten Weinen."

Für die Beurtheilung der Gesundheitsschädlichkeit gegypster Weine ist die Kenntniss, in welcher Form das Kaliumsulfat darin enthalten sei — ob als neutrales oder saures Salz — von Wichtigkeit. Wir wollen daher diese Frage einer kurzen Betrachtung unterziehen.

Dass die obige Gleichung $(C_4H_5O_6K)_2 + SO_4Ca = C_4H_6O_6 + C_4H_4CaO_6 + SO_4K_2$, welche die Umsetzung zwischen Gyps und Weinstein der Trauben ausdrücken soll, nicht

[1]) Annales d'Hygiène II. 10, 325.

[2]) Bulletin de la societé chim. 27, 11.

[3]) Recueil des traveaux du comitè consultatif d'Hygiène publique de France, 8, 345

[4]) Gazz. chim. ital. 9, 37 und Jahresber. d. Chem. 1879, S. 1139.

ganz correct sein kann, geht aus der Thatsache hervor, dass neutrales schwefelsaures Kali neben freier Weinsäure nicht existenzfähig ist, indem unter Abscheidung von Weinstein in der Lösung Kaliumdisulfat zurückbleibt. Wässerige verdünnte Lösung von SO_4K_2 mit der äquivalenten Menge Weinsäurelösung versetzt, gab beim Stehen einen krystallinischen Niederschlag, der auf ein Filter gesammelt und mit Wasser bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaction im Filtrate ausgewaschen, sich als reines saures weinsaures Kalium erwies. Das bei 110° getrocknete Salz gab bei der Kaliumbestimmung 20,63% K. Die Verbindung: $C_4H_5KO_6$ enthält 20,79% K. Auch giebt Gypslösung weder mit Weinsäure, noch mit saurem, weinsaurem Kali eine Trübung, worin bekanntlich sich die Weinsäure von der Traubensäure unterscheidet. Die Lösung der letzteren Säure wird durch Gypswasser unter Abscheidung des traubensauren Kalks getrübt. Viel wahrscheinlicher ist die Annahme, dass der Gyps sich mit dem Weinstein der Trauben zu neutralem, schwefelsaurem Kali und saurem weinsaurem Kalk, gemäss der Gleichung $SO_4Ca + (C_4H_5O_6K)_2 = SO_4K_2 + (C_4H_5O_6)_2Ca$ umsetzt.

Saurer weinsaurer Kalk ist ebenfalls in Wasser schwer löslich und thatsächlich setzt sich Weinstein mit Chlorcalcium in diesem Sinne um. Kalt gesättigte Lösung von $C_4H_5KO_6$ wurde im Ueberschusse mit 10% Chlorcalciumlösung versetzt. Nach kurzer Zeit setzte sich ein Niederschlag, aus schönen, durchsichtigen Krystallen bestehend, ab, der, abfiltrirt, ausgewaschen und bei 110° getrocknet, bei der Kalkbestimmung folgende Zahlen ergab: 0,208 Grm. des Salzes gaben 0,0889 Grm. CO_3Ca = 0,03556 Grm. Ca oder 11,9%. Die Verbindung: $(C_4H_5O_6)_2Ca$ enthält 11,8% Ca. Die Umsetzung erfolgte also im Sinne folgender Gleichung:

$$(C_4H_5O_6K)_2 + CaCl_2 = (C_4H_5O_6)_2Ca + (KCl)_2.$$

Bedenkt man jedoch, dass in dem Most ausser der Phosphorsäure noch Bernsteinsäure, Aepfelsäure und flüchtige Fettsäuren vorkommen und dass ferner der zugesetzte Gyps stets wechselnde Mengen, zwischen 5—10% Kalkcarbonat enthält, so erscheint es gewagt, die durch das Gypsen

des gährenden Mostes stattfindenden chemischen Umsetzungen durch eine einfache Gleichung präcisiren zu wollen.

Die Frage, ob in dem fertigen gegypsten Weine neutrales oder saures schwefelsaures Kali enthalten ist, kann immerhin mit Sicherheit beantwortet werden und zwar auf Grund seiner Acidität.

Durch das Gypsen wird der Säuregrad der Weine nicht wesentlich verändert, eher vermindert.

Der amtliche Chemiker des Kantons Bern, Herr Dr. Schaffer, hat uns bezüglich des Säuregehaltes von ihm untersuchter gegypster Weine folgende Zahlen gefälligst mitgetheilt:

Bezeichnung des Weines.	SO_4K_2 im Liter.	Säuregrad im Liter, auf Weinsäure bezogen.	
Narbonne (1881er)	2,9	5,63	
Alicante	3,6	4,13	
Bordeaux	2,73	7,03	
Ord. franz. Rothwein	3,0	6,98	
Montagne	3,52	5,85	Weinstein 2,45%
Roussillon	4,31	5,25	
Narbonne	3,66	3,7	
Petit Bordeaux	2,5	4,2	petiotisirt.
Ord. franz. Rothwein	2,0	6,37	coupirt.

Es ergiebt sich hieraus, dass der Säuregrad gegypster Weine mehr wie hinreichend ist, um das neutrale schwefelsaure Kali in saures überzuführen. Dass diese Umwandlung wirklich geschieht, ist oben, bezüglich der Weinsäure, nachgewiesen worden uud es ist mit Sicherheit anzunehmen, dass auch die Bernstein- und Aepfelsäure des Weines das neutrale in das saure Calciumsulfat verwandeln. Dass auch die Essigsäure in wässeriger Lösung aus neutralem saures Calciumsulfat bildet, geht aus folgenden Versuchen hervor:

10 Grm. reines neutrales, schwefelsaures Kali, in Wasser gelöst, wurden mit so viel Essigsäure versetzt, als der Theorie nach nöthig war, um das neutrale Salz in saures, schwefelsaures Kali und essigsaures Kali zu zerlegen. Die Lösung wurde bei gelinder Wärme verdunstet und der Kaligehalt von drei verschiedenen Fractionen der Krystalle bestimmt. No. I bezeichnet die zuerst erhaltenen Krystalle, die hier-

von abfiltrirte Lauge lieferte die Krystallisation No. II, und die Lauge dieser Krystalle, beinahe zum Trocknen eingedampft, die Krystallisation No. III.

Bestimmung des Kaliums.

Von No. I. 0,3831 Grm. der Substanz gaben 0,3650 Grm. K_2SO_4 oder 0,1643 Grm. K = 42,88 % K.

0,4400 Grm. der Substanz gaben 0,4190 Grm. K_2SO_4 oder 0,1881 Grm. K = 42,75 % K.

Von No. II. 0,3386 Grm. der Substanz gaben 0,3340 Grm. K_2SO_4 oder 0,1499 Grm. K = 44,27 % K.

Von No. III. 0,4130 Grm. der Substanz gaben 0,4104 Grm. K_2SO_4 oder 0,1842 Grm. K = 44,60 % K.

Es enthielten demnach Kalium:

No. I. = 42,81 % Mittel der beiden Analysen.
„ II. = 44,27 „
„ III. = 44,60 „

Das neutrale schwefelsaure Kali K_2SO_4 enthält = 44,80 %.

(Fasst man die Krystallisation No. I, welche 42,81 % K. enthält, als ein Gemenge von K_2SO_4 (enth. 44,80 K.) und $KHSO_4$ (28,89 %) auf, so müssten 100 Grm. der Mischung aus 83,2 Grm. K_2SO_4 und 16,8 Grm. $KHSO_4$ bestehen, damit das Gemenge die gefundene Procentzahl Kalium (42,81) enthält.) Es geht aus diesem Versuche hervor, dass in der wässerigen Lösung essigsaures und saures schwefelsaures Kali enthalten waren. Beim Eindampfen der Lösung wird die flüchtige Essigsäure durch die Schwefelsäure allmählich ausgetrieben, so dass die letzte Krystallisation aus reinem, neutralem Kaliumsulfat besteht.

Der dem Moste zugesetzte Gyps setzt sich nicht allein mit dem Weinstein des Saftes, sondern auch mit dem Weinstein des Fleisches und der Schaalen der Trauben, wie Chancel zeigte, um. So erklärt es sich, dass Naturwein mit etwa 3,7 Grm. gelöstem Weinstein durch das Gypsen 7,388 Grm. Kaliumsulfat = SO_4K_2 enthielt, was auf Weinstein umgerechnet 16,14 Grm. $C_4H_5KO_6$ im Liter entsprechen würde.

Aus den Versuchen Poggiale's geht also hervor, dass die Umsetzung zwischen Gyps und Weinstein eine viel voll-

ständigere ist, wenn der Gyps zum Most und nicht zum bereits fertigen Weine zugesetzt wird. Im Allgemeinen wird durch das Gypsen fertiger Weine der Gehalt an Kaliumsulfat relativ kleiner und der Gyps bleibt in solchen Weinen einfach gelöst. Die von der französischen Commission selbst gegypsten Weine, wo der Gypszusatz zu bereits fertigem Weine geschah, enthielten durchschnittlich 3,55 Grm. SO_4Ca; im Maximum 4,39 Grm., im Minimum 2,7 Grm. SO_4Ca im Liter.

Die wiederholt aufgetauchte Angabe war noch zu prüfen, ob in platrirten Weinen freie Schwefelsäure enthalten sei. Die Anwesenheit dieser Säure im freien Zustande, abgesehen von absichtlichem grossen Zusatze, war a priori nicht anzunehmen.

Veranlassung zu der Annahme freier Schwefelsäure in Weinen könnte nur die Verwechselung derselben mit der Aetherschwefelsäure $SO_4HC_2H_5$ geben. Saures schwefelsaures Kalium, mit starkem Alkohol übergossen, wird bekanntlich in neutrales Salz verwandelt, während Schwefelsäure sich in Alkohol löst. Andererseits ist es bekannt, dass Schwefelsäure und Alkohol bei längerem Stehen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasseraustritt zu Aethylschwefelsäure vereinigen. Um uns über diesen Punkt Aufklärung zu verschaffen, wurden je 10 Grm. reines saures schwefelsaures Kalium einerseits mit 90% andererseits mit 10% Alkohol so lange ausgewaschen, bis von der mit 10% Alkohol gewaschenen Fraction nur noch etwa 1 Grm. auf dem Filter übrig blieb. Sodann wurden die Fractionen bei 110° getrocknet und darin der Gehalt an Kalium bestimmt. Das Salz SO_4HK enthielt vor dem Auswaschen 28,89% K. Nach dem Auswaschen mit 90% Alkohol 38,10% K., nach dem Auswaschen mit 10% Alkohol 43,98% K. Das neutrale, schwefelsaure Kalium enthält 44,80%.

Hieraus ergiebt sich, dass schon 10% Alkohol das saure, schwefelsaure Kalium fast vollständig in das neutrale Salz und Schwefelsäure zerlegt und die Annahme erscheint uns gerechtfertigt, dass in platrirten Weinen bei längerem Stehen derselben allmählich Aethylschwefelsäure entsteht.

Das Gypsen der Weine war schon im Alterthume be-

kannt und gegypster Wein ist also seit jeher in vielen Gegenden getrunken worden. Obgleich nun seit mehreren Jahrzehnten die Gesundheitsbehörden auf die mögliche Schädlichkeit gegypster Weine aufmerksam wurden, ist das thatsächliche Material, welches wir darüber in der Literatur auffinden konnten, sehr dürftig.

Die ersten Klagen über gegypste Weine stammen von der französischen Armee in Afrika, speciell in Oran, wo mehrere Rechtsstreitigkeiten entstanden und wo nach den Berichten der Militärsanitätsbeamten, welche hierbei als Experten functionirten, gegypste Weine die Ursache von Erkrankungen waren.[1]) Servoisier[2]), Oberapotheker des Militärspitals in Oran, berichtet über mehrere Fälle, welche die Schädlichkeit gegypster Weine darthun, er beruft sich hierbei auf das Zeugniss des Herrn Scrive, welcher, obgleich selbst von kräftiger Constitution, nicht ohne Schaden für seine Gesundheit gegypste Weine trinken konnte.

Viel sicherer sind die Angaben, welche über eine Reihe von Erkrankungen vorliegen, welche im Jahre 1856 in St. Martin d'Estreaux (Loire) beobachtet worden sind und in sicheren Zusammenhang mit dem Genuss gegypsten Weines gebracht werden konnten. Das Hospital des Ortes reichte nicht aus, um die Erkrankten zu bergen. — Der Weinhändler wurde auf Grund mehrerer Gutachten von dem Tribunal zu Roanne und dem Appellhof zu Lyon verurtheilt. Allein auch in diesem Falle ergaben die Gutachten, dass der Wein ausser Gyps auch Alaun enthielt, so dass die schädlichen Wirkungen dieses Weines nicht allein dem Gyps zugeschrieben werden konnten.

Sehen wir hiervon ab, so beschränkt das ganze von uns aufgefundene Material sich auf wenige Einzelerkrankungen, wie sie auch unter Umständen nach dem Genusse nicht gegypsten Weines beobachtet werden.

Der französische Justizminister hat einer im Jahre 1879

[1]) Chevalier. Des vins plâtrés. Annales d'Hygiène publique 10, 311.

[2]) Journ. d. Pharm. 1855, S. 355.

zur Beurtheilung der Frage niedergesetzten Commission das ganze, auf dieselbe bezügliche gerichtliche Material vorgelegt, und der Bericht dieser Commission betont, dass ihr nur ganz leichte Erkrankungen zur Kenntniss gebracht wurden, bei denen die Erkrankten nicht einmal die Herbeiziehung ärztlicher Hülfe für nöthig erachtet hatten.[1])

Die Krankheitserscheinungen bestanden in rasch vorübergehenden Koliken und Erbrechen. In einzelnen Fällen wiederholte sich die Erkrankung jedesmal, sobald der angeschuldigte Wein als Getränk benutzt wurde, so dass die Erkrankung als Folge des Genusses dieses Weines angesehen werden musste. Der in diesen Fällen untersuchte Wein ergab einen Gehalt an schwefelsaurem Kali von 3—5‰. In einem Falle, in welchem der Zusammenhang zweifelhaft erscheinen kann, wurde sogar nur ein Gehalt von 2‰ gefunden.

Wir halten es für nöthig besonders hervorzuheben, dass nach dem vorliegenden Material die acute toxische Wirkung gegypster Weine nur eine vorübergehende ist und ähnlich der, wie man sie nach übermässigem Genuss von Naturweinen beobachten kann. Nur selten gelangen solche Fälle in ärztliche Behandlung und in den allerseltensten Fällen dürfte es bis zu gerichtlicher Anzeige kommen.

Die wesentliche Veränderung, welche Naturwein durch das Gypsen erleidet, ist der Ersatz des sauren weinsauren Kalis durch das saure schwefelsaure Kali. Selbst in stark gegypsten Weinen, mit 4—6‰ Kaliumsulfat ist die Menge des Kalium's noch geringer oder nur ebenso gross, als in den gebräuchlichsten Nahrungsmitteln, wie z. B. der Milch, die im Liter etwa 4 Grm. phosphorsaures Kali enthält. Die bekannte schädliche Wirkung grosser Dosen Kalisalze auf den Organismus kommt hier also ausser Betracht und es wäre nur die Wirkung der beiden schwefelsauren Kalisalze als solche in Erwägung zu ziehen.

Die Wirkung des neutralen schwefelsauren Kalis ist

---

[1]) Rapport sur les vins plâtrés par Legouest. Recueil des travaux du comité consultatif d'Hygiène publique en France 8, 340.

gut bekannt. Dasselbe ist ein bei Erwachsenen in einer Gabe von 12—15 Grm. wirkendes Abführmittel. Es ist früher in ausgedehntem Maassstabe in Frankreich als populäres Mittel zur Vertreibung der Milch bei Wöchnerinnen verwendet worden. Gerade aber hierbei sind mitunter als Folge der Anwendung und unter relativ kleinen Gaben höchst alarmirende Folgen beobachtet worden; in einem Falle erfolgte unter choleraähnlichen Erscheinungen der Tod.[1]) Es ist wahrscheinlich, dass in diesem Falle, wie es in vielen andern nachgewiesen worden, Verunreinigungen des Salzes mit giftigem Material vorgelegen haben; immerhin haben diese Erscheinungen zur Folge gehabt, dass das Salz vollkommen aus dem Arzneischatze verbannt worden ist.

Nun haben wir aber nach den oben gegebenen Auseinandersetzungen anzunehmen, dass der gegypste Wein den grössten Theil des schwefelsauren Kali's nicht als neutrales, sondern als saures Salz enthält.

Ueber die Wirkung des sauren schwefelsauren Kalis fehlen in der Medizin alle Beobachtungen. Dasselbe ist als Arzneimittel völlig ungebräuchlich. Die Kommission hat sich nicht für berechtigt gehalten zur Aufklärung dieser Frage Versuche an Menschen, die allein ein entscheidendes Resultat ergeben würden, anzustellen. Immerhin ist mit grosser Wahrscheinlichkeit vorauszusetzen, dass das saure Salz eine viel ungünstigere Materie ist, als das neutrale und dass die Bedenken, welche das Aufgeben des neutralen Kaliumsulfates veranlassten, in viel höherem Grade bei dem sauren Salze gelten müssen.

Bei der Beurtheilung der Gesundheitsschädlichkeit gegypster Weine muss nicht allein die augenblickliche toxische Wirkung berücksichtigt werden, sondern auch der lang fortgesetzte Genuss kleiner Dosen des Kaliumbisulfates.

Saures schwefelsaures Kalium verhält sich in mancher Hinsicht wie freie Schwefelsäure. Es giebt mit Methylviolett,

---

[1]) Chevallier. Annales d'Hygiène publique l. c. S. 140.

sowie mit Rhodansalzen und essigsaurem Eisenoxyd die Reaktion auf freie Mineralsäure.[1])

Wir wissen, namentlich durch die Versuche Salkowski's, sowie die späteren von Lassar, Schmiedeberg und Gaethgens[2]), dass bei Thieren durch Zufuhr von verdünnter Schwefelsäure in kleinen Dosen aus dem Blute und den Geweben Alkali entzogen wird, indem die zugeführte Schwefelsäure als neutrales Alkalisulfat zur Ausscheidung kommt. Diese fortgesetzte Alkalientziehung ist namentlich für den Organismus des Pflanzenfressers tödtlich.

Bei den Fleischfressern und wahrscheinlich auch bei den Menschen wird durch Säureeinfuhr darum keine den Lebensprozess bedrohende Alkalientziehung erzeugt, weil sich unter dem Einfluss der Säure, allerdings bis zu gewisser Grenze, mehr Ammoniak entwickelt, durch welches diese gebunden, also unschädlich gemacht wird.

Wir haben uns durch einen besonders angestellten Versuch überzeugt, dass auch das Kaliumdisulfat im Organismus des Fleischfressers alkalientziehend wirkt.

Einem Hunde wurde durch Aderlass Blut entzogen und darin der Alkaligehalt mittelst Normalsäure[3]) bestimmt.

15 Ccm. Blut erforderten bis zur neutralen Reaction

---

[1]) Der Gedanke lag nahe dieses Verhalten des Kaliumbisulfates zum directen Nachweise desselben in gegypsten Weinen zu benutzen. Ein Rothweinmuster (Narbonne) mit 4,8 ‰ Kaliumsulfat als neutrales Salz berechnet, wurde mehrere Male bis zur völligen Entfärbung durch reine, mittelst Säure gereinigte Thierkohle filtrirt. Beide Reactionen, sowohl die mit essigsaurem Eisenoxyd als auch die mit Methylviolett, fielen negativ aus. Durch directen Versuch überzeugten wir uns, dass noch eine 2 ‰ Lösung von Kaliumdisulfat diese Reaction gab. Diese 2 ‰ Lösung wurde nunmehr durch die gleiche Thierkohle filtrirt. Die angestellte Probe fiel jetzt sowohl mit essigsaurem Eisenoxyd und Rhodanammonium, sowie mit Methylviolett negativ aus. Thierkohle hält also die Säure zurück.

[2]) Vergl. hierüber: Maly's Jahresbericht über die Fortschritte der Thierchemie, **2**, 200; **3**, 138. **4**, 107. 397; **6**, 155 u. 210; **7**, 124; **10**, 259.

[3]) Die Lösung enthielt 7,5 Grm. Weinsäure im Liter. 1 Ccm. der Normalsäure entspricht 4 Mgrm. Natriumhydroxyd.

9,5 Ccm. von der Normalsäure = 63,3 Cm. Säure für 100 Ccm. Blut.

Es wurden hierauf dem Thiere, unter Beibehaltung seiner gewöhnlichen Nahrung, aus Pferdefleisch bestehend, während 8 Tagen täglich 2—2½ Grm. saures schwefelsaures Kali in verdünnter Lösung durch die Schlundsonde applicirt, dabei erbrach sich der Hund häufig und seine Fresslust war vermindert. Nach acht Tagen wurde von Neuem der Grad der Alkalescenz im Blute bestimmt.

20 Ccm. Blut erforderten 9,8 Ccm. Normalsäure = 49 Ccm. Säure für 100 Ccm. Blut. Unter dem Einflusse also des sauren schwefelsauren Kali's hat die Alkalescenz des Blutes im Laufe von 8 Tagen um 22% abgenommen. Pflanzensaure Alkalien, auch als saure Salze eingeführt, verbrennen im Thierkörper zu kohlensauren Alkalien. Die Gefahr der Alkalientziehung wäre daher nur bei solchen hochgegypsten Weinen vorhanden, welche beim Veraschen keine alkalisch reagirende Asche mehr hinterlassen, in denen also alles Alkali an Schwefelsäure gebunden ist.

In Erwägung des oben Gesagten gelangen wir bei Beantwortung der gestellten Fragen zu folgendem Ergebniss:

1) Die Gesundheitsschädlichkeit gegypster Weine, welche auch mehr als 2 Grm. im Liter enthalten, ist bis jetzt durch zweifellose Thatsachen nicht erwiesen; andererseits steht es fest, dass bei Genuss stark gegypsten Weines einzelne Inconvenienzen beobachtet sind, und dass, wie aus den oben angeführten theoretischen Raisonnements ersichtlich ist, bei fortgesetztem Gebrauche stark gegypster Weine ein Schaden für die Gesundheit entstehen kann.

2) Aus diesen Gründen halten wir es für ungerechtfertigt, den Verkauf gegypster Weine ohne jede Beschränkung zuzulassen. Das absolute Maass der Zulässigkeit wird bei jedem Mangel an positiven Erfahrungen einigermaassen willkührlich gegriffen werden müssen; wir halten dafür, dass die in der Verordnung betreffend die Untersuchung geistiger Getränke vom 10. Herbstmonat 1879, Paragraph 23 gegebenen Vorschriften, in der Hauptsache zutreffend sind. Sie

bieten einerseits dem Publikum genügende Sicherheit gegen Erkrankungen in Folge Genusses gegypster Weine; andererseits belästigen sie die Producenten und Händler nicht mehr, als wie dies in Frankreich geschieht, also demjenigen Staate, welcher an der Zulassung gegypster Weine ein weit höheres Interesse haben muss, als der Kanton Bern.

Die Beantwortung der Frage, ob die Einwirkung gegypster Weissweine (Marsala, Palermo u. A.) auf den Organismus eine verschiedene, vielleicht intensivere von derjeniger ist, welche gegypste Rothweine verursachen, muss von uns wegen Mangels an thatsächlichem Material abgelehnt werden.

Naturweine enthalten schon als solche geringe Mengen von schwefelsauren Salzen. Nach den Analysen des Oberapothekers in Val-de-Grâce, Prof. Marty (siehe Monit. scient. 1878 S. 1059) enthalten Naturweine im Liter höchstens 0,583 Grm. Sulfate, als neutrales Kaliumsulfat = SO_4K_2 berechnet (Maximum aus 38 Analysen). Die Kommission schlägt daher vor bei der Abfassung gesetzlicher Bestimmungen über die Zulässigkeit gegypster Weine, dieselben folgendermassen zu formuliren:

Die Klärung mittelst Gyps (Platriren) darf dem Weine pro Liter im Maximum nur einen Gehalt an schwefelsauren Salzen zuführen, der 2 Grammen schwefelsauren Kaliums als neutrales Salz = SO_4K_2 berechnet, entspricht.

Doch ist Jedermann, der Naturwein gekauft oder bestellt hat, befugt denselben zurückzuweisen, wenn er mehr als 0,6 Grm. neutrales schwefelsaures Kali im Liter enthält.

Bern, den 20. Februar 1882.

Beiträge zur Lehre von der Antisepsis;

von

Fr. Boillat.

Die unmittelbare Veranlassung zu den in Folgendem zu beschreibenden Versuchen war eine kürzlich erschienene Abhandlung von Regierungsrath Dr. R. Koch[1]) über Desinfection. Gegenüber den in der letzten Zeit so zahlreich auftauchenden, hoch angepriesenen, dann allerdings meistens sehr rasch vom Schauplatz wieder verschwindenden antiseptischen Mitteln vertritt Koch die entgegengesetzte Ansicht, dass nämlich von allen den bis jetzt als fäulnisswidrig bekannten Materien blos Chlor, Brom, Jod, Sublimat und allenfalls noch übermangansaures Kali und Osmiumsäure den Namen eines Desinfectionsmittels verdienen.

Dieser, aus den Koch'schen Untersuchungen resultirende Widerspruch ist bei genauer Betrachtung der Sachlage allerdings nur ein scheinbarer. In der Medicin, und namentlich in der Chirurgie ist man mit dem Antisepticum schon dann zufrieden, wenn die mikroskopische Untersuchung der Wundoberfläche und des Wundsecretes keine Mikroorganismen ergiebt und die Wunde keinen üblen Geruch annimmt. Wird im Verlaufe einer länger dauernden antiseptischen Wundbehandlung bis zur vollständigen Heilung dieser Erfolg erzielt, so ist die an das Antisepticum gestellte Forderung erfüllt. Warum aber bei Anwendung des einen oder des andern Mittels die Fäulniss und das Auftreten von Mikroorganismen ausgeblieben ist, wurde nie näher untersucht, und man begnügte sich meistentheils mit der Vorstellung, dass die betreffende Substanz auf die Spaltpilze vernichtend oder wenigstens entwicklungshemmend einwirken müsse. Es ist aber schon a priori klar, dass chemisch so differente Materien, wie zum Beispiel Phenol, Chlorzink, Säuren, Sublimat, ätherische Oele u. s. w. unmöglich auf die gleiche Art und Weise auf

[1]) Dr. Koch, Ueber Desinfection. Separatabdruck aus den Mittheilungen des kaiserlichen Gesundheitsamtes. Band I.

das Leben und die Entwicklung der Spaltpilze zerstörend wirken können. Dazu kommt noch, dass einige dieser Mikroorganismen, wie z. B. die Milzbrandbakterien Dauersporen bilden, von welchen ebenfalls von vorn herein zu erwarten war, dass sie den antiseptischen Mitteln gegenüber sich anders verhalten, voraussichtlich viel resistenter sein müssen.[1]) Von dem Augenblicke aber, wo nach den Gründen geforscht wird, wesshalb und wie diese oder jene Substanz schädlich für die Entwicklung und das Leben der Spaltpilze und ihrer Sporen ist, muss nothwendig eine Sichtung und Classification der Desinfectionsmittel eintreten. Indem nun Koch das Verhalten der verschiedenen Antiseptica gegen ganz bestimmte Spezies — Monas prodigiosa und Bacillus anthracis — und zwar in der Weise prüfte, dass er die erwähnten Mikroorganismen zuerst längere oder kürzere Zeit in dem betreffenden antiseptischen Medium verweilen liess, sodann sie in eine günstige Nährlösung brachte und das Eintreten, respective Ausbleiben ihrer Entwicklung und Vermehrung als Kriterium ihrer Lebensfähigkeit ansah, musste er nothwendig in Bezug auf viele, als antiseptisch geltende Substanzen zu anderer Ansicht gelangen.

[1]) Die Dauersporen der Spaltpilze sind in gewissem Sinne mit den Samen der Pflanzen und den Eiern der Thiere vergleichbar. Aehnlich wie diese können sie lange Zeit ohne jede Veränderung und ohne ihre Lebensfähigkeit einzubüssen, verbleiben, und erst unter geeigneten Bedingungen, wie günstiger Nährboden, Temperatur u. s. w. kommen sie zum Wachsthum und zur Entwicklung. Dass die Eier gewisser Nematoden gegenüber Säuren und antiseptischen Mitteln sehr beständig sind, wird schon von Leuckart wiederholt erwähnt. Nach Mayzel entwickelten sich aus Eiern von Ascaris mystax, die längere Zeit in 2—3proc. Essigsäure gelegen hatten, und nachher in Glycerin aufgehoben wurden, bewegliche Embryonen. Dessgleichen wurden Eier von Oxyuris Diesingii und Oxyuris blattae, welche in Müller'scher Flüssigkeit (2% iges Kali bichromicum) aufbewahrt wurden, nicht zerstört. Aehnlich wie die Eihäute der Würmer müssen auch die Zellmembranschichten der Dauersporen für Flüssigkeiten sehr schwer durchdringlich sein (vgl. hierüber: Leuckart, die menschlichen Parasiten, S. 86, 212, 275, u. Mayzel: Pamiętnik Towarzystwa lekarskiego. Rok 1882, S. 164).

Beim Durchlesen der Arbeit Koch's kommt man jedoch bald zu der Ansicht, dass auch sein Verfahren in Beurtheilung des Werthes eines Antisepticum ein einseitiges ist. Wenn z. B. die Milzbrandsporen, in einprocentiger, wässeriger Phenollösung oder in 5% Chlorzinklösung viele Tage aufbewahrt, ihre Entwicklungsfähigkeit nicht verloren haben, so sind sie in dieser Zeit darin auch nicht zu Fäden ausgewachsen und die entwicklungshemmende Wirkung ist gerade für die praktische Medicin von wesentlichster Bedeutung; denn es ist klar, dass Substanzen wie Chlor, Brom, Säuren u. s. w., welche die Spaltpilze, respective ihre Dauersporen rasch und sicher tödten, in den gleichen, ja sogar in den meisten Fällen noch in viel schwächerer Concentration auf die Gewebe des thierischen Organismus angewendet, denselben zerstören müssten. Die Anwendung solcher Substanzen ist daher schon a priori bei der Wundbehandlung unzulässig. So lange ein specifisches Gift für die Spaltpilze, das sich aber gegen den menschlichen Organismus indifferent verhält, nicht gefunden ist, wird die antiseptische Wundbehandlung sich nur an solche Mittel zu halten haben, welche gegen die thierischen Gewebe mehr oder weniger different, sicher für das Leben der Spaltpilze schädlich, d. h. blos entwicklungshemmend sind. Die Anwendung von zerstörenden Desinfectionsmitteln, wie Alkalilaugen, Säuren u. s. w. wird daher immer und auch da noch mit Beschränkungen Platz finden, wo es sich um Desinfection lebloser Gegenstände handelt. So erklärt es sich auch, warum z. B. Chlorzink, trotzdem es sogar in 5% Lösung die Milzbrandsporen nicht zerstört, dennoch ein gutes Antisepticum ist. Koch spricht allerdings dem Chlorzink auch jede entwicklungshemmende Wirkung ab, aber wie wir weiter unten sehen werden, mit Unrecht.

Die meisten antiseptischen Mittel zeichnen sich dadurch aus, dass sie gelöstes Eiweiss coaguliren, indem sie, wie diess namentlich bei den Salzen der schweren Metalle der Fall ist, mit dem Eiweiss in Wasser unlösliche, beständige Verbindungen eingehen. Versetzt man Serum oder Eiereiweiss mit einer verdünnten Lösung von Zinkvitriol oder Chlor-

zink, so entsteht das in Wasser unlösliche Lieberkühn'sche Zinkalbuminat von der Zusammensetzung $C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22} + ZnO_2H_2$, das 4,74 Procent Zink enthält.[1]) Ein ähnlicher Vorgang findet jedenfalls statt, wenn mit der Lösung eines Metallsalzes die Wunde übergossen oder mit damit getränktem Verbandzeug verbunden wird. Dass Chlorzink, Sublimat, Eisenchlorid u. s. w. auf der Wundoberfläche nicht unverändert als solche verbleiben, sondern mit dem Eiweiss der Gewebe Verbindungen eingehen, kann keinem Zweifel unterliegen. Um daher zu entscheiden, in wiefern diese Metallsalze auf Wunden, oder mit Eiweisslösungen zusammengebracht, antiseptisch wirken, ist die nächstliegende Aufgabe, das Verhalten der Mikroorganismen auf solchen Eiweissmetallniederschlägen zu untersuchen. Da meines Wissens solche Versuche bis jetzt nicht ausgeführt wurden, so habe ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. Nencki im Interesse einer rationellen Desinfectionslehre dieselben unternommen, und will in Folgendem die erhaltenen Resultate mittheilen.

Es wurden einerseits Blutserum, anderseits mit dem doppelten bis vierfachen Wasser verdünntes Eiereiweiss mit Phenol- Chlorzink- Kupfervitriol- und Sublimatlösungen im Ueberschuss versetzt, die entstandenen Niederschläge sodann auf den Filtern so lange ausgewaschen, bis in dem Waschwasser das betreffende Fällungsmittel nicht mehr nachweisbar war. Von diesem feuchten Phenolniederschlag, so wie von dem Kupfer- Zink- und Quecksilberalbuminat wurden Quantitäten von 2—3 Gramm mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und sodann in Uhrgläsern mit einer Glocke löse zugedeckt bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Daneben standen noch zwei andere Uhrgläser, von denen das eine frisches Blutserum, das andere Koch'sche Nährgelatine enthielt. Diese beiden letztern sollten als Controlpräparate dienen. Das Ergebniss dieses Versuches ist in folgender Tabelle zusammengestellt.

---

[1]) Fehlings Handwörterbuch der Chemie II. 1146.

Albuminate	Zeit, nach welcher die ersten Spaltpilze sichtbar wurden. (In Tagen)	Zeit, nach welcher ausgesprochene Fäulniss und übler Geruch bemerkbar wurden.	Bemerkungen
1) Serum . . .	1	2	
2) Nährgelatine .	1	4	Am 4. Tag traten Schimmelpilze auf, die rasch wuchsen und am 10. T. dass ganze Präparat bedeckten.
3) Phenolalbumin. (Serum)	2	6	
4) Phenolalbumin. (Eiweiss)	2	6	
5) Kupferalbumin.	28	40	Am 46. Tag wurde das Präparat, das bis dahin eine hellblaue Farbe hatte, etwas missfarbig und theilte dem vorher farblosen Wasser die bläuliche Färbung mit. Am 31. Tag trat auch Schimmel auf, der am 54. Tag einen grossen Theil des Präparats bedeckte.
6) Zinkalbuminat (Serum)	31	46	Nach 54 Tagen ist das Präparat etwas dunkler geworden und besitzt auch einen ziemlich starken, fauligen Geruch.
7) Zinkalbuminat (Eiweiss)	31	46	ditto.
8) Quecksilberalbum. (Serum)	42	60	Kein Schimmel.
9) Quecksilberalbum. (Eiweiss)	45	60	ditto.

In einer zweiten Versuchsreihe wurde auf ebenso hergestellte Metallalbuminate (aus Serum) ein grüner Coccus ausgesäet, den man auf einem Caffeeaufguss entdeckt hatte. Derselbe bestand aus Coccen von durchschnittlich 1,0 Mikromillimeter Durchmesser, theils isolirt, zum grösseren Theil zu Zoogloeamassen vereinigt.

Albuminate	Zeit, nach welcher makroscopisch eine deutliche Vermehrung des ausgesäeten Pilzes eintrat. (In Tagen)	Bemerkungen
1) Nährgelatine	2	
2) Kupferalbumin.	kein Wachsth.	Auch nach Ablauf von 4 Wochen liess sich auf den drei Metallalbuminaten weder makroscopisch noch mikroscopisch eine Vergrösserung der Impfstellen nachweisen.
3) Zinkalbuminat	„	
4) Quecksilberalb.	„	

In einer dritten Versuchsreihe wurden frische Milzbrandsporen, an Seidenfäden nach dem Vorgange Kochs eingetrocknet, auf die Metallalbuminate gebracht.

Albuminate	Zeit, während welcher die Milzbrandsporen zu Fäden auswuchsen (In Tagen).	Bemerkungen
1) Nährgelatine	1	
2) Kupferalbumin.	kein Wachsth.	Auch nach Verlauf von 4 Wochen liess sich auf den drei Metallalbuminaten absolut kein Auswachsen der Sporen zu Fäden nachweisen.
3) Zinkalbuminat	„	
4) Quecksilberalb.	„	

Der gleiche Versuch wurde auch mit frischen Milzbrandbacillen gemacht. Diese wuchsen auf der Nährgelatine rasch zu Fäden aus, die nach 3—4 Tagen Sporen enthielten. Auf den Metallalbuminaten hingegen liess sich absolut kein Wachsthum nachweisen.

Aus diesen drei Versuchsreihen ergiebt sich folgendes:

1) Auf den Controlpräparaten der ersten Versuchsreihe stellten sich schon nach 24 Stunden Spaltpilze ein und nach 2—4 Tagen hatte man ausgesprochene Fäulniss. Dessgleichen hatten sich in der zweiten Versuchsserie die ausgesäeten grünen Micrococcen auf der Nährgelatine schon nach 2 Tagen sichtlich vermehrt, und ebenso sind in der dritten Versuchsreihe auf dem Controlpräparat die Sporen zu Fäden ausgewachsen.

2) Das durch Phenol gefällte und ausgewaschene Eiweiss ist in den ersten Versuchsserien schon nach zweimal 24 Stunden in Fäulniss übergegangen. Dieses, angesichts der Beständigkeit der Metallalbuminate auffällige Resultat erklärt sich auf sehr einfache Weise. Das durch Carbolsäure erzeugte Eiweisscoagulum ist, völlig ausgewaschen, ganz geruchlos, und als man eine grössere Quantität des Coagulums mit verdünnter Schwefelsäure in einer Retorte zum Sieden erhitzte, erwiess sich das Destillat, mit Brom geprüft, als vollkommen frei von Phenol. Es lässt sich demnach aus dem Eiweissphenolniederschlage das Phenol vollständig auswaschen und so ist es erklärlich, wesshalb das Phenoleiweiss, ähnlich wie die Controlpräparate, in Fäulniss überging.

3) Das Kupfer-, Zink- und Quecksilberalbuminat haben sich entschieden als kein günstiges Nährmaterial für die Spaltpilze erwiesen, wenn auch nicht durchaus und in relativ

verschiedenen Graden. Wahrscheinlich würden sie unbegrenzt lange Zeit der Fäulniss widerstehen, wenn sie nicht dem Luftsauerstoff- und dem Wasser ausgesetzt wären, durch deren Einwirkung sie allem Anscheine nach allmählich zersetzt werden.

Interessant ist die Thatsache, dass die relative antiseptische Wirkung der unorganischen Metallsalze sich auch in ihren Eiweissverbindungen wiederspiegelt. Das Quecksilberchlorid ist relativ das stärkste antiseptische Agens und ebenso hat auch das Quecksilberalbuminat am längsten der Fäulniss Widerstand geleistet.

Meine Versuche erklären den Widerspruch, welcher besteht zwischen den Angaben derjenigen Autoren, die im Chlorzink ein schätzbares Antisepticum finden und den Versuchen Koch's, auf Grund welcher es ihm räthselhaft erscheint, wie das Chlorzink eigentlich in den Ruf eines Desinficiens gekommen ist. Die Metallsalze, in eiweisshaltige Nährlösungen oder auf Wunden gebracht, erzeugen sofort Metallalbuminate, welche Materien an und für sich keine Gifte für die Spaltpilze, dafür aber auch gar kein geeignetes Nährmaterial für dieselben sind und es lässt sich wohl denken, dass wenn z. B. hinreichend Chlorzink auf die Wundoberfläche oder in die Nährlösung gebracht wird, um alles Eiweiss in die Form des Zinkalbuminats überzuführen, dasselbe für längere Zeit der Zersetzung durch Spaltpilze widerstehen wird. So hat z. B. Amüat[1]) in seinen Versuchen erst dann, als er 30 Gramm Pancreas mit 300 Gramm einer 1% Chlorzinklösung versetzte, das Ausbleiben der Fäulniss gesehen. Jedenfalls sind die zugesetzten 3 Gramm Chlorzink hinreichend gewesen, um das in 30 Gramm der frischen Drüse enthaltene Eiweiss in Zinkalbuminat zu verwandeln. Um die entwickelungshemmende Wirkung des Chlorzinks zu prüfen, hat Koch folgenden Versuch angestellt:

„Zu 10 cc. Blutserum wurde so viel von einer Chlorzinklösung zugesetzt, dass die Gesammtflüssigkeit einen Gehalt von 1‰ Chlorzink besass; ein zweites Quantum Blutserum

[1]) Deutsche Zeitschr. f. Chirurgie, Jahrg. 1881.

wurde auf 5‰ Chlorzinkgehalt gebracht. Alsdann wurden Seidenfäden mit Milzbrandsporen hineingelegt und mit Hülfe des Mikroskopes die etwa eintretende Entwickelung der Sporen beobachtet. Schon nach 24 Stunden waren in beiden Gefässen die Sporen zu langen Fäden ausgewachsen, und ihre Vegetation stand nicht im Mindesten hinter derjenigen des Controlversuches zurück."

Es ist hier nicht gesagt, ob die Menge des zugesetzten Chlorzinks hinreichend war, um alles Eiweiss auszufällen und noch überflüssiges Chlorzink in Lösung zu behalten. War aber, wie es den Anschein hat, die zugesetzte Chlorzinkmenge nur so gross, um alles im Serum enthaltene Eiweiss zu fällen, so hat der Versuch eigentlich keinen Sinn. Das zugesetzte Chlorzink ist in Salzsäure und Zinkalbuminat zerlegt worden und es ist sehr wohl denkbar, dass die eingelegten Sporen zu Fäden auswuchsen, indem sie in dem nicht gefällten Eiweiss, oder in den übrigen Bestandtheilen des Serums hinreichend Nahrung zu ihrer Entwickelung fanden.

Ebenso konnte man von vornherein erwarten, dass das Sublimat, welches nach den Untersuchungen von Bucholtz[1]) alle andern Antiseptica weit übertrifft, mit Eiweisslösungen zusammengebracht, zu Quecksilberalbuminat sich umsetzt und daher nicht mehr die gleichen antiseptischen Wirkungen, wie das Quecksilberchlorid, in den Geweben ausüben kann. Koch injicirte einem Meerschweinchen 1 Gramm einer 1‰ Sublimatlösung und impfte es am gleichen Tag mit Milzbrandbacillen. Tags darauf war die Impfstelle geröthet und etwas geschwollen. Das Meerschweinchen erhielt nun und zwar am Morgen dieses Tages 2 Gramm der gleichen Sublimatlösung. Diese Menge würde nach dem Berechnungen Koch's ausreichen, um in einer dem gesammten Körper des Versuchthieres an Gewicht gleichen Nährlösung das Wachsthum der Bacillen ganz unmöglich zu machen. Trotz dem starb das Thier in der folgenden Nacht an Milzbrand. Die Erklärung hiefür ist sehr einfach. Die injicirten drei Milligramm Sublimat reichten eben hin, um nur den geringsten Theil des ge-

[1]) Archiv für experiment. Pathol. u. Pharmakol. Bd. 4, S. 63.

lösten Eiweisses des Versuchsthieres in Quecksilberalbuminat zu verwandeln. Da nun Quecksilberalbuminat sowohl in überschüssigem Eiweiss, als auch in Kochsalzlösungen leicht löslich, und anderseits, wie aus meinen Versuchen hervorgeht, kein direktes Gift für Spaltpilze ist, so konnte die injicirte Sublimatlösung auch nicht den geringsten Einfluss auf die eingeimpften Milzbrandbacillen ausüben.

Ich habe im Verlaufe dieser Untersuchungen auch ein anderes antiseptisches Mittel, das allerdings ebenso rasch, wie es auf den verschiedenen chirurgischen Kliniken zur Anwendung kam, oder noch rascher wieder verlassen wurde, nämlich das Jodoform und im Anschluss daran ihm chemisch verwandte Verbindungen auf ihre antiseptischen Wirkungen geprüft. Da namentlich das Pancreas uud die Leber der Thiere schon intra vitam grosse Mengen von Spaltpilzkeimen enthalten und anderseits die in der Bauchspeicheldrüse enthaltenen löslichen Fermente die Fäulniss befördern, so habe ich als das sicherste Kriterium für die entwicklungshemmende Wirkung der zu prüfenden Substanzen das Ochsenpancreas benutzt. Zu 100 Grm. Wasser wurden 20 Grm. Pancreas und 2 Grm. Jodoform zugesetzt, alles tüchtig umgeschüttelt und dann bei der Temperatur von 35°—38° stehen gelassen. Das Ganze roch sehr intensiv nach Jodoform. Nach Verlauf von 24 Stunden aber faulte das Pancreas gerade so stark, als ob es in reinem Wasser gelegen hätte. Nun wurde der Versuch mit folgender Modification wiederholt. 10 Gramm ganz frisches, klein gehacktes Pancreas wurden mit 2 Grm. Jodoform auf das innigste gemengt und nur mit so viel Wasser übergossen, als nöthig war, um das Pancreas ganz zu bedecken und vor dem Austrocknen zu schützen. Die Temperatur betrug wieder 35—38°. Nach Verlauf von 24 Stunden faulte auch dieses Präparat gerade so stark, wie das erste. Da nach der Ansicht der meisten Experimentatoren Jodoform, auf Wunden applicirt, nur deshalb antiseptisch wirkt, weil es sich allmählig unter Freiwerden von Jod zersetzt und dieses letztere die eigentlich wirksame Substanz sei, so versuchte ich, das Jodoform durch das vor einigen Jahren von Gustavson dargestellte Kohlenstoff-

tetrajodid CJ_4 zu ersetzen. Die Reindarstellung desselben in grösserem Massstabe war jedoch zu umständlich. Dagegen habe ich die drei Chlorkohlenstoffe, nämlich das Kohlenstoffdichlorid (C_2Cl_4), Kohlenstoffhexachlorid (C_2Cl_6) und Kohlenstofftetrachlorid (CCl_4) auf ihre fäulnisshemmenden Wirkungen untersucht. Nebenbei wurden noch Versuche mit den zwei Bromtoluolen, dem festen und dem flüssigen, mit Pyrogalloldimethyläther und Parakresol ausgeführt. Das Ergebniss, das in nachfolgender Tabelle zusammengestellt ist, zeigt, dass nur Kresol und zwar in gleichen Mengen wie das Phenol entwicklungshemmend auf die Spaltpilzkeime einwirkt. Die übrigen Substanzen, welche im Verhältniss von 1:100 Wasser angewendet wurden, waren ohne jeglichen Einfluss auf die Fäulniss. In diesen Versuchen wurden je 20 Gramm Pancreas mit 100 Gramm Wasser übergossen und unter Zusatz der betreffenden Substanz bei 35—38° digerirt.

Name der Substanzen	Procentgehalt der Lösung	Zeit nach welcher Fäulniss eintrat. (In Tagen)	Bemerkungen
Kohlenstoffdichlorid C_2Cl_4	1	1	
Kohlenstoffhexachlor. C_2Cl_6	1	1	
Kohlenstofftetrachlorid CCl_4	1	1	
Bromtoluol (fest) . . .	1	1	
Bromtoluol (flüssig) . .	1	1	
Pyrogalloldimethyläther .	1	1	
Parakresol	0,05	1	
„	0,1	1	
„	0,2	1	
„	0,3	1	
„	0,4	1	Es entwickeln sich sehr wenig Stäbchen, schwach fauliger Geruch.
„	0,5	keine Fäuln.	Auch nach 8 Tagen ist hier noch nicht die geringste Spur von Fäulniss eingetreten. Dafür haben sich, sowie in den beiden folgenden Präparaten, massenhaft Tyrosinkrystalle gebildet als sprechender Beweis dafür, dass die Einwirkung der löslichen Fermente auf das Pancreas nicht aufgehoben wurde.
„	1,0	„	
„	2,0	„	

Laboratorium des Prof. Nencki in Bern.

Chemische Analyse des Oberbrunnens zu Salzbrunn in Schlesien;

von

R. Fresenius.

Von den Mineralquellen zu Salzbrunn, über deren Lage, geologische und klimatische Verhältnisse das 1878 erschienene Schriftchen des Königl. Geh. Sanitätsrathes Dr. Scholz[1]) in ausgiebiger Weise belehrt, ist der im Besitze des Fürsten von Pless befindliche Oberbrunnen, eine seit Jahrhunderten benutzte Mineralquelle, namentlich zu Trinkkuren am meisten in Gebrauch.

Auf Ersuchen der Fürst von Pless'schen Brunnen-Inspection habe ich eine neue, ganz umfassende Untersuchung des Oberbrunnens vorgenommen, deren Resultate im Folgenden niedergelegt sind.

A. Physikalische Verhältnisse.

Der Oberbrunnen, den ich am 13. Juni 1881 besuchte liegt in der Mitte des die Trinkhalle abschliessenden Brunnenhauses. Derselbe hat eine runde Granitfassung von 95 Cm. Durchmesser, welche auf der Grauwacke, aus deren Spalten die Quelle zu Tage tritt, aufsitzt. Die Gesammttiefe des Brunnenschachtes beträgt 10 preuss. Fuss (3,14 M.), die Entfernung vom Boden bis zum seitlichen Ablauf 5 Fuss (1,57 M.).

Der Wasserspiegel in dem Brunnenschachte erscheint im Ganzen ruhig, dann und wann steigen Kohlensäureblasen darin auf. Wenn der Brunnenschacht leer geschöpft wird, füllt er sich in 6 Stunden wieder bis zum Ablauf. Messungen der Wassermenge am Ablauf liessen sich, da man an denselben ohne Aufgrabungen nicht gelangen kann, bei meiner Anwesenheit in Salzbrunn nicht vornehmen.

[1]) Ober-Salzbrunn (Salzbrunn), Separat-Abdruck aus der Novelle über die zu dem Verbande des schlesischen Bädertages gehörenden Bäder von Dr. Scholz, Königl. Geh. Sanitätsrath, Glatz bei L. Schirmer, 1878.

Das Wasser erscheint sowohl im Brunnenschachte als in Flaschen vollkommen farblos und klar. Füllt man es in trockne Gläser, so setzen sich an den Wandungen sehr viele Gasperlen an. Beim Schütteln in halbgefüllter Flasche entbindet sich viel Kohlensäure. Einen Geruch hat das Wasser nicht; auch beim Ausschütteln giebt sich ein solcher nicht zu erkennen.

Der Geschmack des Wassers ist erfrischend, mässig prickelnd, angenehm kohlensäuerlich, weich, schwach eisenartig. — Beim Aufbewahren in Flaschen hält sich das Wasser gut. Am 22. April vor. J. gefülltes Wasser ist heute, am 6. Januar 1882, noch vollkommen geruchlos und hat denselben angenehm erfrischenden Geschmack, wie eben der Quelle entnommenes. Der einzige Unterschied ist der, dass sich in den Flaschen der geringe Gehalt an kohlensaurem Eisenoxydul durch die Einwirkung der mit in die Flaschen gelangenden und im wasserleeren Theil der Flaschen enthaltenen atmosphärischen Luft allmählich oxydirt, weshalb das längere Zeit aufbewahrte Wasser nicht mehr schwach eisenartig schmeckt, und sich auf dem Boden der Flaschen ein geringer Absatz von aus Eisenoxydverbindungen bestehenden Flöckchen erkennen lässt.

Die Temperatur des Wassers betrug am 13. Juni 1881, bei 14° Luftwärme, 8,5°.

Das spec. Gewicht des Oberbrunnenwassers ergab sich, bei 22,5° nach der von mir angegebenen[1]), bei an Kohlensäure reichen Wassern allein zuverlässige Resultate liefernden Methode bestimmt, zu 1,00367.

B. Chemische Verhältnisse.

Dass sich unter dem Einflusse des atmosphärischen Sauerstoffs aus dem Wasser des Oberbrunnens durch Oxydation des im Wasser an Kohlensäure gebundenen Eisenoxyduls allmählich Eisenoxydverbindungen in geringer Menge abscheiden, wurde oben bereits erwähnt. Eine Folge dieser Einwirkung ist auch die Abscheidung geringer Ockermengen in dem Ablaufrohre der Quelle.

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1, 178.

Zu Reagentien verhält sich das der Quelle frisch entnommene Wasser also:

Blaues Lackmuspapier röthet sich im Wasser schwach, beim Liegen an der Luft nimmt es seine blaue Farbe wieder an.

Curcumapapier, im Wasser unverändert bleibend, färbt sich beim Trocknen der eingetaucht gewesenen Streifen braun.

Salzsäure bewirkt sehr deutliche Kohlensäure-Entwickelung.

Chlorbarium bewirkt in dem mit Salzsäure angesäuerten Wasser sofort einen ziemlich reichlichen, weissen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt.

Ammon lässt das Wasser anfangs klar; bald aber tritt weissliches Opalisiren ein.

Salpetersaures Silberoxyd erzeugt in dem mit Salpetersäure angesäuerten Wasser sogleich einen ziemlich starken Niederschlag von Chlorsilber.

Oxalsaures Ammon bewirkt sogleich einen ziemlich starken Niederschlag.

Gerbsäure bewirkt im Wasser anfangs keine Färbung, bald aber wird die Flüssigkeit rothviolett.

Gallussäure lässt das Wasser anfangs unverändert; allmählich tritt blauviolette Färbung ein.

Die qualitative Analyse liess folgende Bestandtheile erkennen.

Basen:	Säuren u. Halogene:
Natron	Kohlensäure
Kali	Schwefelsäure
Lithion	Phosphorsäure
Ammon	Salpetersäure
Kalk	Kieselsäure
Strontian	(Borsäure)
(Baryt)	Chlor
Magnesia	Brom
(Thonerde)	Jod
Eisenoxydul	
Manganoxydul	

Die eingeklammerten Bestandtheile konnten, weil in zu geringer Menge vorhanden, nicht quantitativ bestimmt werden.

Das zur quantitativen Analyse verwendete Wasser entnahm ich am 13. Juni 1881 selbst der Quelle. Dasselbe wurde in mit Glasstopfen versehenen Flaschen in mein Laboratorium nach Wiesbaden transportirt. Alles zur Analyse benutzte Wasser war vollkommen klar und ganz frei von Ockerflöckchen. Die Bestimmung der Kohlensäure wurde an der Quelle selbst vorbereitet.

Die Methode der Analyse war die, welche ich in meiner Anleitung zur quantitativen Analyse, 6. Aufl., Bd. II, S. 209 bis 223 beschrieben habe. Alle irgend wesentlichen Bestimmungen wurden doppelt ausgeführt.

In dem in C. W. Kreidel's Verlag 1882 erschienenen Schriftchen „Chemische Analyse des Oberbrunnens zu Salzbrunn in Schlesien" habe ich die Originalzahlen, die Berechnung und Controle der Analyse der Zusammenstellung der Resultate vorangeschickt; hier beschränke ich mich auf die Mittheilung der letzteren.

Bestandtheile des Oberbrunnens zu Salzbrunn.

a) Die kohlensauren Salze als einfache Carbonate und sämmtliche Salze ohne Krystallwasser berechnet.

α) In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile in 1000 Grm. Wasser:

Kohlensaures Natron	1,521213
„ Lithion	0,008180
„ Ammon	0,000458
Schwefelsaures Natron	0,459389
„ Kali	0,052829
Salpetersaures Natron	0,006000
Phosphorsaures Natron	0,000064
Chlornatrium	0,176658
Bromnatrium	0,000782
Jodnatrium	0,000005
Kohlensaurer Kalk	0,304345
„ Strontian	0,003405
Kohlensaure Magnesia	0,311065
	2,844393

Transport .	2,844393
Kohlensaures Eisenoxydul	0,004187
„ Manganoxydul	0,000619
Kieselsäure	0,030750
Summe .	2,879899
Kohlensäure, halbgebundene	0,935715
„ völlig freie	1,876571
Summe aller Bestandtheile .	5,692185

β) In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:
Borsäure (an Natron gebunden) Spur,
Baryt (an Kohlensäure gebunden) geringe Spur,
Thonerdeverbindungen, Spuren.

b) Die kohlensauren Salze als wasserfreie Bicarbonate und sämmtliche Salze ohne Krystallwasser berechnet.

α) In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile in 1000 Grm. Wasser:

Doppelt kohlensaures Natron . .	2,152184
„ „ Lithion . . .	0,013041
„ „ Ammon . . .	0,000668
Schwefelsaures Natron	0,459389
„ Kali	0,052829
Salpetersaures Natron	0,006000
Phosphorsaures Natron	0,000064
Chlornatrium	0,176658
Bromnatrium	0,000782
Jodnatrium	0,000005
Doppelt kohlensaurer Kalk	0,438257
„ „ Strontian . . .	0,004421
„ kohlensaure Magnesia . . .	0,474004
„ kohlensaures Eisenoxydul . .	0,005706
„ „ Manganoxydul .	0,000856
Kieselsäure	0,030750
Summe .	3,815614
Kohlensäure, völlig freie	1,876571
Summe aller Bestandtheile .	5,692185

β) In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:
(Vergleiche Zusammenstellung a.)

Auf Volumina berechnet, beträgt bei Quellentemperatur 8,5° und Normalbarometerstand:

a) Die wirklich freie Kohlensäure:
In 1000 Ccm. Wasser . . . . . 985,11 Ccm.
b) Die freie und halbgebundene Kohlensäure:
In 1000 Ccm. Wasser . . . . . 1476,32 „

C. Vergleichung der Resultate der neuen Analyse des Oberbrunnens mit den 1866 von Dr. W. Valentiner erhaltenen.

Von den früheren Analysen des Oberbrunnens zu Salzbrunn eignet sich zum Vergleiche mit der neuen Analyse und zur Entscheidung der wichtigen Frage, ob die Zusammensetzung des Oberbrunnenwassers eine constante ist, vorzugsweise die 1866 von Dr. Valentiner im Laboratorium des Herrn Prof. Städeler in Zürich mit grosser Sorgfalt ausgeführte.[1]) Die Resultate derselben sind zum Vergleiche mit den jetzt von mir erhaltenen namentlich auch aus dem Grunde besonders geeignet, weil Valentiner bei Bestimmung der Bestandtheile hauptsächlich der von mir gegebenen Anleitung zur Untersuchung der Mineralwasser folgte, und weil die Resultate der Analyse im Wesentlichen ganz in derselben Art berechnet und dargelegt sind, welche ich oben gewählt habe. Der Umstand, dass Dr. Valentiner in Flaschen versendetes, ich dagegen der Quelle frisch entnommenes Wasser zur Untersuchung benutzte, sowie der weitere, dass ich zur Bestimmung der in kleinster Menge vorhandenen Bestandtheile noch viel grössere Wassermengen verwandte als Valentiner, konnte auf die Resultate nicht ohne einen gewissen Einfluss bleiben, weil in dem der Quelle frisch entnommenen Wasser natürlich mehr kohlensaures Eisenoxydul und mehr freie Kohlensäure enthalten sein musste, als in dem in Flaschen versandten, und die verwendeten grösseren Wassermengen die Auffindung und Bestimmung

[1]) Chemische Untersuchung der Quellen Oberbrunnen und Mühlbrunnen zu Ober-Salzbrunn in Schlesien von Dr. W. Valentiner, Brunnenarzt daselbst und Docent an der Universität Berlin. (Separatabdruck aus Bd. IX der Vierteljahrsschrift der Naturforschenden Gesellschaft in Zürich. — Zürich, Druck von Zürcher & Furrer 1866.

einiger in sehr geringer Menge vorhandenen Bestandtheile gestattete, welche bei Verarbeitung geringerer Wasserquantitäten nicht nachgewiesen und bestimmt werden konnten.

Ich stelle nun die von Valentiner quantitativ bestimmten Bestandtheile mit den von mir dafür gefundenen Zahlen zur Erleichterung der Vergleichung zusammen.

	Nach Valentiner 1866.	Nach Fresenius 1881.
Kohlensaures Natron . . .	1,5294	1,521213
„ Lithion . . .	0,0075	0,008180
Schwefelsaures Natron . . .	0,4773	0,459389
„ Kali	0,0268	0,052829
Chlornatrium	0,1719	0,176658
Kohlensaurer Kalk . . .	0,2951	0,304345
„ Strontian . .	0,0033	0,003405
Kohlensaure Magnesia . . .	0,2902	0,311065
Kohlensaures Eisenoxydul . .	0,00022 [1])	0,004137
Thonerde mit Phosphorsäure .	0,0005	siehe oben
Kieselsäure	0,0255	0,030750
	2,82772	2,879899
Kohlensäure, halbgebundene .	0,9220	0,935715
„ völlig freie . .	1,2430	1,876571

Unter Berücksichtigung des oben Gesagten ergiebt sich somit eine grosse Uebereinstimmnng der Zahlen mit einziger Ausnahme des schwefelsauren Kalis, welches Valentiner erheblich niedriger fand, als es meine Untersuchung ergab. Es kann somit mit Zuversicht ausgesprochen werden, dass sich das Wasser des Oberbrunnens seit 15 Jahren in seinem Gehalte an gelösten Bestandtheilen überhaupt, wie im Hinblick auf das gegenseitige Verhältniss der einzelnen, so gut wie nicht verändert hat.

D. Charakter des Oberbrunnens und Vergleichung seines Wassers mit dem anderer ähnlicher Quellen.

Der Oberbrunnen zu Salzbrunn ist ein alkalischer Säuerling von ganz eigenthümlichem Charakter. Er zeichnet sich

[1]) Diese Zahl bezieht sich nur auf das im versandten Wasser nach längerer Zeit noch in Lösung befindliche kohlensaure Eisenoxydul.

aus durch einen erheblichen Gehalt an doppelt kohlensaurem Natron, doppelt kohlensaurem Lithion und freier Kohlensäure und einen relativ hohen Gehalt an doppelt kohlensauren alkalischen Erden und an schwefelsauren Alkalien, insbesondere an schwefelsaurem Natron. Sein Gehalt an Chlornatrium und an doppelt kohlensaurem Eisenoxydul ist dagegen verhältnissmässig gering.

Um für diese Charakteristik des Wassers feste Anhaltspunkte zu liefern, gebe ich nachstehend eine Vergleichung des Oberbrunnenwassers mit anderen bekannten alkalischen Quellen im Hinblick auf die erwähnten Bestandtheile. Da bei jedem einzelnen die Quellen nach Maassgabe ihres Gehaltes an der betreffenden Substanz geordnet sind, so erkennt man sofort, welche Stellung der Oberbrunnen unter diesen Quellen in Bezug auf jeden seiner Hauptbestandtheile einnimmt.

Vergleichung des Oberbrunnens zu Salzbrunn mit anderen alkalischen Mineralquellen.

1. In Betreff des Gehaltes an doppelt kohlensaurem Natron (wasserfrei berechnet).

Es enthält in 1000 g Gramme:

1.	Célestins zu Vichy	5,1080
2.	Der Sauenbrunnen zu Bilin	4,2573
3.	Die Mineralquelle zu Fachingen	3,5786
4.	Der Oberbrunnen zu Salzbrunn	2,1522
5.	Das Emser Kränchen	1,9790
6.	Die Natron-Lithionquelle zu Weilbach	1,3589
7.	Die König Otto's-Quelle zu Giesshübel	1,2623
8.	Die Quelle zu Niederselters	1,2366
9.	Die Quelle zu Neuenahr	1,0500
10.	Die Kronenquelle zu Salzbrunn	0,7223 [1]

2. In Betreff des Gehaltes an doppelt kohlensaurem Lithion (wasserfrei berechnet).

Es enthält in 1000 g Gramme:

1.	Der Sauerbrunnen zu Bilin	0,0299
2.	Die Assmannshäuser Therme	0,0278
3.	Der Oberbrunnen zu Salzbrunn	0,0130

[1]) Die in der Analyse des Herrn Dr. Ziurek aufgeführte Zahl 0,8090 bezieht sich auf wasserhaltiges doppelt kohlensaures Natron.

4.	Die Natron-Lithionquelle zu Weilbach	0,0094
5.	Die König Otto's-Quelle zu Giesshübel	0,0092
6.	Die Mineralquelle zu Fachingen	0,0072
7.	„ „ „ Niederselters	0,0050
8.	Das Kränchen zu Ems	0,0040
9.	Die Quelle zu Neuenahr	0,0007
10.	Die Kronenquelle zu Salzbrunn	Spuren

3. In Betreff des Gehaltes an doppelt kohlensaurer Magnesia.

Es enthält in 1000 g Gramme:

1.	Die Mineralquelle zu Fachingen	0,5770
2.	Der Oberbrunnen zu Salzbrunn	0,4740
3.	Die Quelle zu Neuenahr	0,4873
4.	Die Kronenquelle zu Salzbrunn	0,3566
5.	Célestins zu Vichy	0,3280
6.	Die Mineralquelle zu Niederselters	0,3081
7.	Die König Otto's-Quelle zu Giesshübel	0,2693
8.	Der Sauerbrunnen zu Bilin	0,2180
9.	Das Kränchen zu Ems	0,2070
10.	Die Natron-Lithionquelle zu Weilbach	0,1104

4. In Betreff des Gehaltes an doppelt kohlensaurem Kalk.

Es enthält in 1000 g Gramme:

1.	Die Mineralquelle zu Fachingen	0,6253
2.	Der Sauerbrunnen zu Bilin	0,5794
3.	Die Kronenquelle zu Salzbrunn	0,5593
4.	Célestins zu Vichy	0,4620
5.	Die Mineralquelle zu Niederselters	0,4438
6.	Der Oberbrunnen zu Salzbrunn	0,4382
7.	Die König Otto's-Quelle zu Giesshübel	0,3619
8.	Die Quelle zu Neuenahr	0,3023
9.	Das Kränchen zu Ems	0,2162
10.	Die Natron-Lithionquelle zu Weilbach	0,1407

5. In Betreff des Gehaltes an schwefelsaurem Natron.

Es enthält in 1000 g Gramme:

1.	Der Sauerbrunnen zu Bilin	0,8269
2.	Der Oberbrunnen zu Salzbrunn	0,4594
3.	Célestins zu Vichy	0,2910
4.	Die Natron-Lithionquelle zu Weilbach	0,2236
5.	Die Kronenquelle zu Salzbrunn	0,1180
6.	Die Quelle zu Neuenahr	0,1125
7.	Die König Otto's-Quelle zu Giesshübel	0,0490
8.	Das Kränchen zu Ems	0,0335

6. In Betreff ihres Gehaltes an Chlornatrium.

Es enthält in 1000 g Gramme:

1.	Die Mineralquelle zu Niederselters	2,3346
2.	Die Natron-Lithionquelle zu Weilbach	1,2588
3.	Das Kräncheu zu Ems	0,9831
4.	Die Mineralquelle zu Fachingen	0,6319
5.	Célestins zu Vichy	0,5340
6.	Der Sauerbrunnen zu Bilin	0,3823
7.	Der Oberbrunnen zu Salzbrunn	0,1766
8.	Die Quelle zu Neuenahr	0,0907
9.	Die Kronenquelle zu Salzbrunn	0,0504
10.	Die König Otto's-Quelle zu Giesshübel	0,0400

7. In Betreff ihres Gehaltes an doppelt kohlensaurem Eisenoxydul.

Es enthält in 1000 g Gramme:

1.	Die König Otto's-Quelle zu Giesshübel	0,0610
2.	Der Sauerbrunnen zu Bilin	0,0129
3.	Die Kronenquelle zu Salzbrunn	0,0120
4.	Der Oberbrunnen zu Salzbrunn	0,0057
5.	Die Mineralquelle zu Fachingen	0,0052
6.	„ „ „ Niederselters	0,0042
7.	Célestins zu Vichy	0,0040
8.	Die Natron-Lithionquelle zu Weilbach	0,0035
9.	Das Kränchen zu Ems	0,0020

8. In Betreff ihres Gehaltes an völlig freier Kohlensäure.

Es enthalten 1000 Kubikcentimeter Wasser Kubikcentimeten Kohlensäure:

1.	Die König Otto's-Quelle zu Giesshübel	1537,7
2.	Der Sauerbrunnen zu Bilin	1337,6
3.	Die Mineralquelle zu Niederselters	1204,3
4.	Der Oberbrunnen zu Salzbrunn	985,0
5.	Die Mineralquelle zu Fachingen	945,0
6.	Die Kronenquelle zu Salzbrunn	707,0
7.	Das Kränchen zu Ems	597,5
8.	Célestins zu Vichy	532,1
9.	Die Quelle zu Neuenahr	498,5
10.	Die Natron-Lithionquelle zu Weilbach	151,7

E. Benutzung des Oberbrunnens.

Das Wasser des Oberbrunnens wird fast ausschliesslich, und bekanntlich mit günstigstem Erfolge, zu Trinkkuren benutzt und zwar sowohl an der Quelle als versendet. Die Versendung geschieht nur in Flaschen. Das Wasser in den letzteren erweist sich auch nach langem Lagern noch durchaus geruchlos und von fast unverändertem Geschmack. Der Hauptunterschied zwischen dem der Quelle frisch entnommenen und dem versendeten Wasser liegt darin, dass das Wasser in den Flaschen nach einigem Lagern kein oder fast kein doppelt kohlensaures Eisenoxydul mehr enthält. Der Oxydation des letzteren entstammen die der Hauptsache nach aus Eisenoxydhydrat bestehenden Flöckchen, welche sich am Boden der Flaschen finden. Der nicht erhebliche Mindergehalt an freier Kohlensäure, den das in Flaschen verschickte Wasser gegenüber dem der Quelle frisch entnommenen zeigt, giebt sich im Geschmack des Wassers nur in geringem Maase zu erkennen.

Wiesbaden, im März 1882.

Beiträge zur Chemie der Chromammoniakverbindungen;

von

S. M. Jörgensen.

Trotz den zum Theil ziemlich umfassenden Untersuchungen über die Chrombasen, welche im hiesigen Laboratorium ausgeführt worden sind, ist es keineswegs klar geworden, wie sich diese Verbindungen eigentlich bilden. Bedingung ihrer Darstellung ist, dass Chromchlorür zuerst mit Ammoniak verbunden und erst nachher oxydirt wird. Hierbei wird die dunkelblaue Lösung roth und liefert jetzt beim Kochen mit Salzsäure Chloropurpureochromchlorid in reichlicher Menge, und aus letzterem Salz werden dann, direct oder indirect, die übrigen bekannten Verbindungen dargestellt. Welche Verbindungen aber sich ursprünglich bei der Oxydation des Chromchlorürammoniaks bilden, war bisher gänzlich unbekannt, denn die roth gewordene ammoniakalische Lösung enthält nicht Chloropurpureochromchlorid in namhafter Menge. Aus der Bildungsweise der Kobaltammoniakverbindungen lassen sich keine Analogien ziehen; denn durch Oxydation mit Luft oder Sauerstoff scheinen hier immer leicht zersetzbare Oxykobaltiaksalze zu entstehen, welche in der Chromreihe gänzlich zu fehlen scheinen. Ausserdem sind die Uebergangsglieder zwischen den Oxykobaltiaksalzen und den besser bekannten Kobaltammoniaksalzen keineswegs in solcher Weise bekannt, dass die Lösung der Frage auch nur angedeutet genannt werden kann.

Nachfolgende Arbeit wird zeigen, dass wohl definirte Uebergangsglieder zwischen Chromchlorürammoniak und den Purpureosalzen existiren, und dass hiernach der Oxydationsprocess sich sehr einfach gestaltet.

Zunächst gebe ich einen kurzen Ueberblick über die hier zu erörternden Verbindungen.

Leitet man Luft durch die dunkelblaue, ammoniakalische Lösung von Chrombromür, so scheidet sich ein blaues, krystallinisches Salz ab, das sich beim Behandeln mit kalter,

verdünnter Bromwasserstoffsäure in ein schön rothes Salz umwandelt. Letzteres, welches sich bei näherer Untersuchung als von Bromopurpureochrombromid ganz verschieden erweist, nenne ich Rhodochrombromid. Später hat es sich gezeigt, dass man auch, und zwar leichter, das Rhodochromchlorid in reichlicher Menge erhält bei einer leichten Abänderung der von mir und Christensen angegebenen Weise zur Darstellung des Chloropurpureochromchlorids. Die rosen- bis carmoisinrothen Prismen, welche sich abscheiden, sobald die blaue ammoniakalische Lösung in Berührung mit der Luft kommt, und welche ich schon in meiner ersten Arbeit über die Chromammoniakverbindungen erwähnte[1]), bestehen eben aus Rhodochromchlorid. Die Rhodochromsalze lösen sich in Ammoniak oder Natron mit schön blauer Farbe, und aus diesen blauen Lösungen scheiden Weingeist oder verschiedene neutrale Salzlösungen blaue, gewöhnlich krystallinische Niederschläge, welche basische Rhodosalze darstellen, und welche mit Säuren wieder in normale Rhodosalze übergehen. Hierher gehört auch das oben erwähnte blaue Bromid. Jedoch müssen diese Fällungen unmittelbar nach dem Auflösen der Rhodosalze in Ammoniak ausgeführt werden. Lässt man die blauen Lösungen auch nur ziemlich kurze Zeit stehen, so werden sie schön carmoisinroth und scheiden jetzt beim Uebersättigen mit verschiedenen Säuren eine neue Reihe rother Salze ab, welche ich Erythrochromsalze nenne, und welche mit den Rhodosalzen isomer sind. Auch die Erythrosalze lösen sich in Ammoniak, jedoch nicht mit blauer, sondern mit ungemein schön carmoisinrother Farbe, und aus letzteren Lösungen lassen sich mittelst Weingeist oder verschiedenen neutralen Salzlösungen basische Erythrosalze abscheiden, welche carmoisinroth, gewöhnlich krystallinisch, und mit den basischen Rhodosalzen isomer sind. Mit Säuren liefern sie wieder normale Erythrochromsalze. Die Bromide aller vier Reihen gehen beim Kochen mit conc. Bromwasserstoffsäure leicht und vollständig in Bromopurpureochrombromid über.

[1]) Dies. Journ. [2] 20, 108.

Nach dieser Skizze des gegenseitigen Verhaltens dieser Verbindungen will ich ihre Darstellungsweise und Eigenschaften näher beschreiben und zeigen, wie sie in mehrfacher Beziehung über die Theorie und Bildungsweise der Chromammoniakverbindungen Licht verbreiten.

IV. Ueber die normalen Rhodochromsalze.

Rhodochrombromid, $(HO).[Cr_2, 10NH_3].Br_5, H_2O$,

lässt sich auf drei wesentlich verschiedene Weisen darstellen.

1) Aus basischem Rhodobromid. Man löst 10 Grm. Chromoxyd in Form von Hydrat in 100 Ccm. conc. Bromwasserstoffsäure, giesst die grüne Lösung auf das Zink in Christensen's Apparat, setzt zur Reduction noch 30 Ccm. halbverdünnter Bromwasserstoffsäure hinzu, und wenn die Flüssigkeit (nach etwa 10 Minuten) vollständig blau erscheint, beschleunigt man die Wasserstoffentwicklung durch Zusatz von noch 30 Ccm. halbverdünnter Bromwasserstoffsäure, so dass die Flüssigkeit durch den Druck in eine Lösung von 150 Grm. Bromammonium in 750 Ccm. starker Ammoniakflüssigkeit herübergetrieben werden kann. Hierin löst sich beim Umschwenken Alles mit tief blauer Farbe. Die Flüssigkeit wird von wenig mitgerissenem Zink abgegossen und mittelst eines Luftstromes 15 Minuten lang oxydirt. Während der Oxydation scheidet sich ein lackmusblaues Krystallpulver von basischem Rhodochrombromid aus, welches sich recht schnell absetzt. Die Flüssigkeit wird so scharf, wie nur möglich, decantirt, und das rückständige blaue Pulver mit überschüssiger verdünnter Bromwasserstoffsäure (1 Vol. conc. Säure + 3 Vol. Wasser) übergossen. Hierbei wird der blaue Niederschlag schön roth, indem er sich in normales Rhodochrombromid verwandelt. Man reinigt es durch Waschen mit verdünnter Bromwasserstoffsäure, welche nichts löst, und dann ein Mal mit kaltem Wasser. Jetzt wird es auf dem Filter in kaltem Wasser gelöst, in welchem es ziemlich schwer löslich ist, und die Lösung in überschüssige halbverdünnte Bromwasserstoffsäure einfiltrirt, wobei sich das Salz sofort krystallinisch abscheidet. Es wird mit verdünnter

Bromwasserstoffsäure und schliesslich säurefrei mit Weingeist gewaschen. Ausbeute etwa 12 Grm. reines Bromid.[1]) — 2) Aus Rhodochromchlorid (S. 328). Wird 1 Grm. Rhodochlorid in etwa 60 Ccm. kaltem Wasser bei künstlichem Licht gelöst und das Filtrat mit 10 Ccm. conc. Bromwasserstoffsäure versetzt, so scheidet sich fast alles Chrom als Rhodobromid ab, welches mit verdünnter Bromwasserstoffsäure gewaschen wird. Das so erhaltene enthält jedoch noch Chlor, daher es wie oben zu reinigen ist. (Wiederauflösen in kaltem Wasser und Einfiltriren in halbverdünnte Bromwasserstoffsäure). So gereinigt ist es ganz chlorfrei (Anal. 8). — 3) Aus Erythrochrombromid. Dieses Salz zeigt nach völligem Trocknen neben Vitriolöl noch vollständig die Reactionen der Erythrosalze (siehe unten); wird es aber dann 24 Stunden auf 100° erhitzt, so geht es ohne merklichen Gewichtsverlust in Rhodobromid über.

Das Rhodochrombromid bildet ein ziemlich voluminöses, schön rothes (blass carmoisinrothes) Krystallpulver, das unter dem Mikroskop als ausschliesslich aus feinen Nadeln bestehend erscheint. Das lufttrockne Salz verliert neben Vitriolöl langsam (in 10 bis 15 Tagen) etwa 1 Mol. Wasser, dann nur schwache Spuren selbst bei 24stündigem Erhitzen auf 100°. Beim Erhitzen an der Luft beginnt es lange vor Glühhitze unter einer schwachen Feuererscheinung in Chromoxyd überzugehen. Die Analyse ergab Folgendes:

0,3427 Grm. (1. Bildungsweise, 1. Darst.; bei 100° getr.) lieferten 0,0756 Grm. Cr_2O_3.

0,3467 Grm. (desgl.) gaben beim Kochen mit Natron u. s. w. 0,4681 Grm. AgBr.

0,3862 Grm. (in kaltem Wasser gelöst und wieder mit Bromwasserstoffsäure abgeschieden; bei 100° getr.) ergaben 0,0858 Grm. Cr_2O_3.

0,2988 Grm. (desgl.) gaben 0,4063 Grm. AgBr.

---

[1]) Die erhebliche Menge verdünnter Bromwasserstoffsäure wird mit der Mutterlauge vom blauen Salz vermischt, das Ganze zur Trockne verdampft und dann mit Schwefelsäure destillirt, so wie ich es in diesem Journal [2] 19, 50, Note, angegeben. Hierbei wird der bei Weitem grössere Theil des als Bromammonium und Bromwasserstoffsäure angewandten Broms als Bromwasserstoffsäure wiedergewonnen.

0,3600 Grm. (1. Bildungsweise, 2. Darst., lufttrocken) verloren neben Vitriolöl langsam 0,0102 Grm., dann in 24 Stunden bei 100° 0,0010 Grm., zusammen 0,0112 Grm., und lieferten 0,4850 Grm. AgBr.

0,2955 Grm. (desgl.; bei 100° getr.) gaben 0,0652 Grm. Cr_2O_3.

0,6961 Grm. (desgl.; lufttrocken) verloren langsam neben Vitriolöl 0,0209 Grm., dann in 24 Stunden bei 100° 0,0010 Grm., zusammen 0,0219 Grm.

0,3204 Grm. (2. Bildungsweise; bei 100° getr.) lieferten 0,0707 Grm. Cr_2O_3.

0,4605 Grm. (desgl.) gaben 81 Ccm. Stickstoff, feucht gemessen bei 759,4 Mm. und 16,6°.

	Bei 100° Rechnung.		Gefunden.			
10 N	140	20,28	—	—	—	20,37
2 Cr	105	15,17	15,13	15,24	15,14	15,14
5 Br	400	57,80	57,45	57,86	57,33	—
O, 31 H	47	6,80	—	—	—	—
$(HO).[Cr_2, 10NH_3].Br_5$	692	100,00				
Rechn. f. $1H_2O$ im lufttr.	18	2,53	—	3,11	3,15	—

In kaltem Wasser ist das Salz ziemlich schwer löslich mit schön violettrother Farbe und neutraler Reaction. Schon bei schwachem Erwärmen wird die kalt bereitete Lösung blauviolett; beim Kochen zersetzt sie sich vollständig unter Ammoniakentwicklung und Abscheidung von Chromoxydhydrat. Ja selbst beim Stehen im Dunkeln wird sie allmählich auf dieselbe Weise zersetzt. In verdünnter Bromwasserstoffsäure, sowie in wässrigem Bromammonium und in Weingeist, ist das Salz unlöslich. Wird es mit wenig Bromwasserstoffsäure enthaltendem Wasser gekocht, so geht es sehr leicht in Roseochrombromid über, was schon dadurch erkannt wird, dass die Flüssigkeit rothgelb wird, und was bestimmt durch die Reactionen mit Ferridcyankalium, sowie mit Platinbromid und Magnesiumsulfat nachgewiesen wurde. Wird das Salz mit conc. Bromwasserstoffsäure gekocht oder damit nur einige Zeit auf 100° erwärmt, so geht es vollständig in Bromopurpureobromid über:

$$(HO).[Cr_2, 10NH_3].Br_5 + HBr = Br_2.[Cr_2, 10NH_3].Br_4 + H_2O.$$

Das so erhaltene Bromopurpureobromid bildet mikroskopische Oktaëder. Nach Waschen mit Weingeist und Trocknen an der Luft wurde es auf dem Filter in kaltem

Wasser gelöst, und die Lösung in Salpetersäure einfiltrirt, wo sich Alles in Gestalt von Bromopurpureonitrat niederschlug, welches sich unter dem Mikroskop als Oktaëder erwies, mit Natron oder Ammoniak sich nicht bläute (vergl. unten), mit Wasserstoffplatinchlorid Bromopurpureochromplatinchlorid in den charakteristischen Formen dieses Salzes lieferte, und 23,52 Proc. Brom enthielt (Rechn. für Bromnitrat = 23,43). Da dieser Uebergang von Rhodobromid in Bromopurpureobromid sehr annähernd quantitativ verläuft, und die obenstehende Flüssigkeit nur Spuren von Ammoniak enthält (vergl. auch S. 331, oben), so folgt schon hieraus, dass auch Rhodobromid 10 Mol. Ammoniak auf 2 At. Chrom enthält.

Gegen Silbersalze verhalten alle fünf Bromatome des Rhodobromids sich gleich. Nicht nur wird die kalt bereitete Lösung sofort durch Silbernitrat gefällt, und das Filtrat ist bromfrei, sondern nach Schütteln mit frisch gefälltem und gewaschenem Chlorsilber lieferte das Salz ein Filtrat, welches nach allen Reactionen (siehe unten) Rhodochlorid enthielt, und das, nach Kochen mit Natron u. s. w., einen Silberniederschlag gab, von welchem 0,522 Grm. beim Glühen in trocknem Chlor gar keinen Gewichtsverlust zeigte. Dagegen zeigt das Verhalten des Salzes gegen Alkalien, dass 1 Bromatom in eigenthümlicher Weise gebunden ist.

Wird das Rhodobromid mit verdünntem Natron oder Ammoniak übergossen, so wird es schön blau und löst sich dann als basisches Rhodobromid (S. 341):

$$(HO).[Cr_2, 10NH_3].Br_5 + Na.OH = (HO).[Cr_2, 10NH_3]\cdot\begin{matrix}OH\\Br_4\end{matrix} + NaBr.$$

Versetzt man diese blaue Lösungen sofort mit unterschwefelsaurem Natron, so wird alles Rhodosalz in Form von basischem Rhododithionat als blauer krystallinischer Niederschlag von glänzenden Blättchen abgeschieden. Dies ist eine sehr charakteristische und sehr feine Reaction auf Rhodosalze im Allgemeinen. So giebt 1 Mgrm. Rhodochlorid in 1 Ccm. Wasser starke Reaction mit Natron und unterschwefelsaurem Natron, und noch 0,5 Mgrm. in 1 Ccm. liefern einen ganz deutlichen, glänzenden, hellblauen Nieder-

schlag. — Weingeistiges Ammoniak fällt aus der Rhodobromidlösung sofort blaues basisches Rhodobromid. Beim Kochen mit Natron zersetzt sich das Rhodobromid bald vollständig unter Entwicklung von Ammoniak und Abscheidung von Chromoxydhydrat.

Uebrigens zeigt die kalt und frisch bereitete, gesättigte wässrige Rhodobromidlösung folgende Reactionen:

Verdünnte Salzsäure (1:2) fällt sehr bald und fast vollständig einen schön violettrothen Niederschlag deutlicher Nadeln von nicht ganz bromfreiem Rhodochromchlorid.

Verdünnte Bromwasserstoffsäure verhält sich ähnlich. Der Niederschlag besteht aus Rhodobromid.

Jodkalium scheidet deutliche, unter dem Mikroskop schmale, schief abgeschnittene blassrothe Nadeln von bromhaltigem Rhodojodid.

Verdünnte Salpetersäure, selbst in verhältnissmässig sehr geringer Menge zugesetzt, fällt vollständig einen schön blass violettrothen Niederschlag von Rhodonitrat, welcher in Wasser ziemlich schwer löslich, in selbst sehr verdünnter Salpetersäure ganz unlöslich ist (vergl. S. 338).

Verdünnte Schwefelsäure fällt nichts. Bei Zusatz von ganz wenig Weingeist entsteht eine Trübung, die sich beim Stehen (im Dunkeln) zu rothen Krystallen ansammelt (vergl. S. 339).

Wasserstoffplatinbromid liefert einen scharlachrothen Niederschlag, der besonders in verdünnter Lösung sehr schön erscheint und aus mikroskopischen, gewöhnlich vierstrahligen Sternen besteht.

Fluorsiliciumwasserstoff giebt sofort einen reichlichen blassrothen Niederschlag, der sich zwar ziemlich schnell absetzt (die obenstehende Flüssigkeit ist farblos), aber auch bei 500facher Vergrösserung nicht krystallinisch erscheint.

$^1/_4$ normales Kaliumquecksilberbromid, K_2HgBr_4, erzeugt sofort einen voluminösen, blassrothen Niederschlag von sehr kleinen, gewöhnlich gleichzeitig kreuz- und farrenkrautähnlich verwachsenen Nadeln.

Ferridcyankalium liefert einen ganz ungemein voluminösen, chamois gefärbten Niederschlag, so dass das Ganze

gewöhnlich gelatinirt. — Ferrocyankalium giebt einen ähnlichen, amorphen, jedoch weniger voluminösen blassrothen Niederschlag.

Unterschwefelsaures Natron giebt eine fast vollständige, krystallinische, violettrothe Fällung von sehr kleinen, flachen, schief abgeschnittenen Nadeln.

Chromsaures Kali giebt sofort einen ziemlich voluminösen, chamois gefärbten, kaum krystallinischen Niederschlag. — Dichromsaures Kali giebt sogleich einen voluminösen, amorphen, chromgelben Niederschlag, der beim Stehen (im Dunkeln) bald ziegelroth und krystallinisch wird und dann unter dem Mikroskop als aus langen, dünnen, oftmals zu Bündeln und Gerten vereinigten Nadeln erscheint.

Gewöhnliches phosphorsaures Natron fällt nicht.

Pyrophosphorsaures Natron giebt einen blassrothen, amorphen Niederschlag, im Ueberschuss des Fällungsmittels auflöslich.

Einige andere Reactionen werden bei dem Chlorid erwähnt. Als besonders charakteristisch für die ganze Reihe, speciell auch zur Unterscheidung von den isomeren Erythrosalzen hebe ich hervor: das Verhalten gegen Ammoniak oder Natron und unterschwefelsaures Natron, gegen verdünnte Salpetersäure und gegen Ferridcyankalium.

Rhodochromchlorid, $(HO).[Cr_2, 10NH_3].Cl_5, H_2O$,

kann dargestellt werden: 1) aus dem Bromid, indem man die frisch und kalt bereitete Lösung in halbverdünnte Salzsäure einfiltrirt; jedoch muss man, um ein ganz bromfreies Präparat zu erhalten, die Fällung wiederholen; der Niederschlag wird mit halbverdünnter Salzsäure und dann säurefrei mit Weingeist gewaschen und an der Luft getrocknet. 2) Man reducirt die aus 60 Grm. dichromsaurem Kali erhaltene Chromchloridlösung ganz so, wie es Christensen[1]) vorschreibt, jedoch auf einmal, und treibt die blaue Lösung in ein Gemisch von 500 Grm. Salmiak und $^3/_4$ Liter starkem Ammoniak über. Zur Darstellung von Rhodochlorid aus

[1]) Dies. Journ. [2] **23**, 56.

dieser dunkelblauen Lösung ist es jetzt wesentlich, dass dieselbe so schnell als möglich durch freien Sauerstoff oxydirt wird. Daher giesst man sofort die Flüssigkeit in Antheilen vom nicht gelösten Salmiak in einen weithalsigen Kolben und schwenkt diesen offen einige Minuten. Hierbei färbt sich die Flüssigkeit roth und scheidet reichlich Rhodochlorid ab, das sogleich abfiltrirt wird. Diese Oxydirungsweise erfordert jedoch, um eine reichliche Ausbeute zu gewähren, einige Uebung. Sicherer verfährt man daher so, dass man die blaue Flüssigkeit auf einmal von nicht gelöstem Salmiak in einen geräumigen (etwa 5 Liter fassenden), mit Sauerstoff gefüllten Kolben giesst, der mittelst einer kurzen, weiten Glasröhre durch den einmal durchbohrten Stopfen und mittelst einer Kautschuckröhre mit einem Sauerstoffgasometer in Verbindung steht, und jetzt etwa zehn Minuten lang durch heftiges Schütteln der Flüssigkeit die Sauerstoffaufnahme derselben befördert. Das abfiltrirte Salz wird zuerst mit einem Gemisch von 2 Vol. Wasser und 1 Vol. conc. Salzsäure gewaschen, um Salmiak und Zinkchlorid zu entfernen, dann einmal mit kaltem Wasser. Jetzt löst man das Salz auf dem Filter in kaltem Wasser und lässt die Lösung in ein abgekühltes Gemisch von 2 Vol. conc. Salzsäure und 1 Vol. Wasser einfliessen. Hierin ist das Rhodochlorid unlöslich und scheidet sich daher fast vollständig ab. Es wird mit halbverdünnter Salzsäure, dann säurefrei mit Weingeist gewaschen und an der Luft (im Dunkeln) getrocknet. Ausbeute etwa 25 Grm.

Das Salz bildet eine sehr voluminöse, blass carmoisinrothe Krystallmasse, ausschliesslich aus dünnen, kleinen, jedoch mit dem blossen Auge deutlich unterscheidbaren Nadeln bestehend. Lufttrocken enthält es etwa 1 Mol. Wasser, das neben Vitriolöl langsam entweicht. Das so getrocknete Salz verliert nur Spuren bei 100°. Selbst nach 24stündigem Erhitzen auf 125° verändert es sich nicht; es ist eben so löslich wie vorher, und zeigt die gewöhnlichen Reactionen mit Ferridcyankalium, sowie mit Ammoniak und unterschwefelsaurem Natron. Erst durch mehrtägiges Erhitzen auf 130° wird es in graugrünliche Pseudomorphosen verwandelt, welche

jedoch noch unverändertes Rhodosalz in erheblicher Menge enthalten. Beim Glühen an der Luft verhält es sich wie das Bromid.

0,2416 Grm. (1. Darstellungsweise; bei 100° getr.) gaben 0,0786 Grm. Cr_2O_3.

0,2851 Grm. (desgl.) lieferten nach Kochen mit Natron u. s. w. 0,4341 Grm. AgCl, das ohne Gewichtsänderung in Chlor geglüht wurde.

0,2558 Grm. (2. Darstellungsweise; bei 100° getr.) ergaben 0,0835 Grm. Cr_2O_3.

0,575 Grm. (desgl., lufttrocken) verloren in 12 Tagen neben Vitriolöl 0,0217 Grm., dann in 24 Stunden bei 100° nur 0,0013 Grm., zusammen somit 0,023 Grm., und gaben 0,8424 Grm. AgCl.

	Bei 100° Rechnung.		Gefunden.	
2 Cr	105	22,36	22,32	22,40
5 Cl	177,5	37,81	37,67	37,75
OH, 10 NH_3	187	39,83	—	—
(HO) . [Cr_2, 10NH_3] . Cl_5	469,5	100,00		
Rechn. für 1 H_2O im lufttr.	18	3,69	—	4,00

Rhodochlorid löst sich in etwa 40 Thln. kaltem Wasser mit ungemein schöner Carminfarbe. Die Lösung verhält sich wesentlich wie die des Bromids. In kalter verdünnter Salzsäure, in Salmiaklösung und in Weingeist ist das Salz unlöslich. Beim Kochen mit schwach salzsaurem Wasser wird es zu Roseochlorid, was mit Ferridcyankalium und durch die Farbenveränderung nachgewiesen wurde. Kocht man das feste Salz mit verdünnter Salzsäure, so löst es sich zuerst, aber fast augenblicklich trübt sich die Flüssigkeit wieder und scheidet jetzt beim Abkühlen das Chrom als Chloropurpureochlorid ab, und zwar so vollständig, dass die obenstehende Flüssigkeit fast ganz farblos erscheint.

1 Grm. lufttrocknes Rhodochlorid wurde bei mehrstündigem Erwärmen mit 100 Ccm. halbverdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade in Chloropurpureochlorid verwandelt, welch' letzteres mit halbverdünnter Salzsäure gewaschen wurde. Das ganz schwach grünliche Filtrat wurde, mit der Waschflüssigkeit vermischt, auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht und hinterliess einen geringen Rückstand von violettem Ammoniumchromchlorid. Bei wiederholtem Eindampfen mit Wasser bis zu ganz neutraler Reaction wurde

ein Gemenge von basischem Chromchlorid (= 0,0252 Grm. Cr_2O_3) und Salmiak erhalten, welch' letzteres 16,7 Ccm. $^1/_{10}$ normales Silbernitrat verbrauchte. Es hatte somit eine geringe Zersetzung stattgefunden. Da einem Mol. Cr_2O_3 wenigstens 10 Mol. NH_4Cl entsprechen und 10,14 Mol. gefunden wurden, so enthält das Rhodochlorid nur $10\,NH_3$. Enthielt es $11\,NH_3$ oder $10\,NH_3 + 1\,NH_2$, so hätten 16,6 + 20,7 Ccm. Silberlösung gebraucht werden müssen.

Gegen Alkalien verhält sich das Rhodochlorid wie das Bromid. Durch mit Salmiak gesättigte Ammoniakflüssigkeit wird das Salz nicht verändert. Hierauf beruht es, dass es sich bei der zweiten Darstellungsweise in einer stark ammoniakalischen Flüssigkeit bilden und abscheiden kann. Wird die blaue Lösung des Salzes in Ammoniak zum Sieden erhitzt, so wird sie tief roth, indem das Salz in basisches Roseochromchlorid übergeht (vgl. weiter unten). Erhitzt man 1 Grm. Rhodochlorid mit 10 Ccm. verdünntem Ammoniak eben zum Kochen und kühlt dann schnell ab, so erhält man eine tief carmoisinrothe Lösung, die, unter Abkühlung mit etwa 3 Vol. conc. Bromwasserstoffsäure versetzt, schnell gelbes Roseobromid absetzt, welches nach Decantation mit halbverdünnter Bromwasserstoffsäure leicht nachzuweisen ist. Beim Kochen der rothen Lösung mit überschüssiger conc. Salzsäure scheidet sich reichlich Chloropurpureochlorid ab.

Silbernitrat fällt aus Rhodochlorid sofort alles Chlor als Chlorsilber. Mit frisch gefälltem und gewaschenem Silbercarbonat und Wasser geschüttelt, bildet es sogleich eine blauviolette, alkalisch reagirende Flüssigkeit, die Rhodochromcarbonat enthält, und die mit unterschwefelsaurem Natron vollständig unter Abscheidung des blauen basischen Rhododithionats gefällt wird:

$$(HO\,.\,Cr_2,\,10\,NH_3)_2\,.\,5\,CO_3 + 4\,Na_2S_2O_3 + 2\,H_2O$$
$$= 2\left[(HO\,.\,Cr_2,\,10\,NH_3)\begin{matrix}2S_2O_6\\OH\end{matrix}\right] + 3\,Na_2CO_3 + 2\,NaHCO_3.$$

Weingeist erzeugt in der Lösung des Rhodocarbonats eine rothe Fällung oder Trübung, die sich bald auf dem Boden des Gefässes als rothes Oel ansammelt. Giesst man die obenstehende Flüssigkeit ab, so lässt sich das rothe Oel

in kaltem Wasser leicht lösen. Aus der Lösung scheidet Natriumdithionat blaues basisches Dithionat, verdünnte Salpetersäure unter Kohlensäureentwicklung Rhodonitrat ab.

Mit frisch gefälltem Silberoxyd und Wasser bildet das Rhodochlorid eine blaue alkalische Flüssigkeit, die, sofort mit Natriumdithionat versetzt, blaues basisches Rhododithionat abscheidet, und die, sofort in wenig überschüssige verdünnte Salpetersäure einfiltrirt, das Chrom vollständig als Rhodonitrat fallen lässt. Das blaue Rhodochromhydrat verändert sich jedoch sehr schnell in carmoisinrothes Erythrochromhydrat und wird jetzt durch das gelöste Silberoxyd bald zu chromsaurem Roseochrom oxydirt unter Abscheidung von schwarzem metallischen Silber, zum Theil als Spiegel (siehe weiteres unter Erythrobromid).

Gegen Reagentien verhält sich Rhodochlorid in allem Wesentlichen wie das Bromid. Hier soll nur folgendes hinzugefügt werden:

Wasserstoffplatinchlorid (1:20) giebt in der conc. wässrigen Lösung des Rhodochlorids einen schwefelmanganrothen Niederschlag, der sich sehr langsam absetzt und auch bei 500facher Vergrösserung nur körnig erscheint. Verdünnte Rhodochloridlösung (1 Vol. conc. Lösung + 20 Vol. Wasser) liefert dagegen mit Wasserstoffplatinchlorid einen körnig-krystallinischen, orangerothen Niederschlag, der sich schnell absetzt und unter dem Mikroskop deutlich krystallinisch erscheint, nämlich theils als sehr kleine, leicht erkennbare Aggregate: ✱ ✕✕ ✕, die aus kleinen Würfeln zusammengesetzt erscheinen, theils als kleine Tafeln ⋈. Bei überschüssigem Platinsalz treten letztere fast eben so häufig wie die Kreuze auf, bei überschüssigem Chromsalz fehlen sie ganz. Natriumplatinchlorid (1:20) liefert, auch im Ueberschuss zugesetzt, nie Kreuze, sondern nur jene Tafeln, nur kleinere, weil die Fällung, auch in stark verdünnter Lösung, viel schneller verläuft. Der Niederschlag ist schön chamois gefärbt.

Wasserstoffgoldchlorid fällt sogleich schöne röthlichgelbe Nadeln (s. unten).

Zinnchlorür (in salzsaurer Lösung) giebt einen dicken,

blassrothen Niederschlag von dünnen verfilzten Nadeln. Die obenstehende Flüssigkeit erscheint ganz farblos.

Quecksilberchlorid fällt reichlich blassroth. Selbst bei 500maliger Vergrösserung zeigt sich der Niederschlag nur körnig krystallinisch.

Oxalsaures Ammon giebt beim Schütteln fast sogleich einen glänzend krystallinischen, carmoisinrothen Niederschlag, aus Aggregaten kleiner sechsseitiger und rhombischer Tafeln bestehend. Die Fällung ist eine fast vollständige.

Ausser den oben (S. 328) hervorgehobenen Reactionen ist das Verhalten gegen Goldchlorid, Zinnchlorür und oxalsaures Ammon für die Rhodosalze sehr charakteristisch, besonders im Gegensatz zu den isomeren Erythrosalzen, welche durch diese Reagentien gar nicht gefällt werden.

Rhodochromgoldchlorid,

$$(HO).[Cr_2, 10\,NH_3]\cdot{}^{Cl_3}_{2\,AuCl_4}, 2\,H_2O.$$

Zu kalt gesättigter Rhodochloridlösung wurde Wasserstoffgoldchlorid in solcher Menge gesetzt, dass das Ganze durch Abscheidung gelber Nadeln erstarrte. Jedoch war Rhodochlorid im Ueberschuss vorhanden. Das Doppelsalz zeigte sich in kaltem Wasser keineswegs unlöslich. Es wurde daher nur bis zur Entfernung des Rhodochlorids mit kaltem Wasser, dann mit Weingeist gewaschen, bis die Waschflüssigkeit völlig neutral reagirte. Hierbei verändert das Salz sich nicht. Die Operationen sind beim künstlichen Licht auszuführen. — Schöne röthlich gelbe Nadeln, die lufttrocken 2 Mol. Wasser enthalten, welche bei 100° entweichen. Bei schwachem Erhitzen über der Lampe zersetzt sich das Salz plötzlich mit prasselndem Geräusch.

0,3625 Grm. (lufttrocken) verloren bei 100° 0,011 Grm. und gaben beim Glühen 0,178 Grm. $Au + Cr_2O_3$.

0,477 Grm. (desgl.) verloren bei 100° 0,0149 Grm. und schieden beim Kochen mit halbverdünnter Salzsäure fast alles Chrom als Chloropurpureochlorid ab, während alles Gold in Lösung ging und nach Abscheidung mit Eisenvitriol 0,1682 Grm. wog.

	Bei 100° Rechnung.		Gefunden.	
$2Au + Cr_2O_3$	546	50,77	50,64	—
$2Au$	393	36,54	36,42	—
$2Cr$	105	9,76	9,76	—
Rechn. für $2H_2O$ im lufttr.	36	3,24	3,03	3,13

Rhodochromplatinchlorid,

$$(HO).[Cr_2, 10NH_3]^{Cl_3}_{.PtCl_6}, (HO)[Cr_2, 10NH_3]^{Cl}_{.2PtCl_6}.4H_2O$$

Die analysirten Salze sind dargestellt theils aus Rhodochlorid mit überschüssigem Natriumplatinchlorid (Anal. 1 u. 2), theils aus überschüssigem Rhodochlorid mit Wasserstoffplatinchlorid (Anal. 3 u. 4), und zeigten daher unter dem Mikroskop ein etwas verschiedenes Aussehen (vergl. S. 332), aber bei 100°, wo beide etwas blasser wurden, denselben Gewichtsverlust und bei den Analysen dieselbe Zusammensetzung.

0,5279 Grm. (lufttrocken) verloren in 24 Stunden bei 100° 0,0182 Grm. und lieferten beim Rösten 0,2346 Grm. $Cr_2O_3 + Pt$.

0,6545 Grm. (desgl.) verloren bei 100° 0,020 Grm. und ergaben nach Schmelzen mit Soda und wenig Salpeter 0,1978 Grm. Pt. Die Silberfällung erforderte 71,7 Ccm. $^1/_{10}$ normalen Silbernitrats.

0,592 Grm. (desgl.) verloren bei 100° 0,0208 Grm. und gaben 0,2626 Grm. $Cr_2O_3 + Pt$.

0,495 Grm. (desgl.) verloren bei 100° 0,0175 Grm. und gaben 0,1498 Grm. Pt. Die Silberfällung erforderte 53,8 Ccm. $^1/_{10}$ normalen Silbernitrates.

	Bei 100° Rechnung.		Gefunden.	
			1 u. 2.	3 u. 4.
$2Cr_2O_3 + 3Pt$	900	45,94	46,03	45,97
$3Pt$	594	30,32	31,11	31,15
$4Cr$	210	10,72	10,24	10,17
$22Cl$	791	39,87	40,12	40,00
Rechn. für $4H_2O$ im lufttr.	72	3,55	3,45 3,06	3,51 3,54

Das scharlachrothe Rhodochromplatinbromid, aus Rhodobromid und Wasserstoffplatinbromid dargestellt (S. 327) zeigte eine ganz entsprechende Zusammensetzung (gef. im bei 100° getrockneten: 30,95 Proc. $Cr_2O_3 + Pt$; 20,49 Proc. Pt; Rechn. 30,63, 20,22; gef. Wasserverlust bei 100°: 2,36; Rechn. 2,39).

Rhodochromjodid, $(HO).[Cr_2, 10NH_3].J_5, H_2O$.

Das reine Jodid durch Doppelzersetzung aus dem Chlorid mit Jodkalium, Jodammonium oder conc. Jodwasserstoffsäure darzustellen, gelang nicht. Auch bei Anwendung von 36 Mol. Jodwasserstoffsäure auf 1 Mol. Rhodochlorid enthielt der Niederschlag nach dem Waschen mit verdünnter Jodwasserstoffsäure noch etwa 1,3 At. Chlor.

Auch nicht durch Reduction des stark jodwasserstoffsauren Chromjodids mittelst Zink, Behandeln des Chromjodürs mit stark jodammonium-haltigen Ammon und Oxydation mit Luft gelingt es, basisches Rhodojodid darzustellen (vergl. S. 323). Denn bei der Concentration, welche das Ammoniakwasser hier haben muss, scheidet sich gleichzeitig und überwiegend weisses krystallinisches Jodzinkammoniak ab.

Weil es aber nach den Erfahrungen von der Oxydation des Chrombromürammoniaks wahrscheinlich erschien, dass sich das Chromjodürammoniak noch leichter als jenes in basisches Rhodosalz oxydiren würde, habe ich krystallinisches, nach Zettnow[1]) dargestelltes Chrommetall in Jodwasserstoffsäure von 1,7 spec. Gew. unter schwachem Erwärmen, und indem durch einen Strom von sauerstofffreiem Wasserstoff alle Luft abgehalten wurde, als Chromjodür gelöst, und die Lösung durch verstärkten Wasserstoffdruck in eine Lösung von Jodammonium in Ammoniak übergetrieben. Hierbei scheidet sich sogleich ein heller Niederschlag ab, wahrscheinlich hauptsächlich aus Chromjodürammoniak bestehend. Wird jetzt längere Zeit Luft durch das Gemisch getrieben, so wird der Niederschlag schön blau und deutlich krystallinisch. Nach Abfiltriren und einmaligem Waschen mit verdünntem Ammoniak, welches sehr wenig löst, wird der Niederschlag in überschüssige verdünnte Jodwasserstoffsäure gespült, wo sich etwas Chromoxydhydrat auflöst, während der blaue Niederschlag sich roth färbt und als Rhodojodid vollständig zurückbleibt nebst etwas nicht gelöstem Chrommetall. Daher wird der Niederschlag mit Weingeist ausgewaschen, an der Luft

[1]) Pogg. Ann. **143**, 477.

getrocknet, dann auf dem Filter mit kaltem Wasser behandelt, welches das rothe Salz allerdings schwierig, aber vollständig auflöst, und die Lösung in verdünnte Jodwasserstoffsäure einfiltrirt. Hierin ist das Salz ganz unlöslich und scheidet sich vollständig ab als blass violettrother seidenglänzender Niederschlag, aus sehr kleinen Prismen bestehend. Das so gereinigte Salz wird mit Weingeist säurefrei gewaschen und an der Luft getrocknet. Bei 100° verliert es 1 Mol. Wasser ohne sonstige Veränderung.

0,4280 Grm. (lufttr.) verloren bei 100° 0,0102 Grm. und lieferten 0,0701 Grm. Cr_2O_3.

0,5118 Grm. (desgl.) ergaben nach Kochen mit Natron u. s. w. 0,6300 Grm. AgJ.

	Bei 100° berechnet.		Gefunden.
2 Cr	105	11,33	11,52
5 J	635	68,50	68,15
Rechn. für 1 H_2O im lufttr.	18	1,91	2,38

Das Salz ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in sehr verdünnter Jodwasserstoffsäure und in Weingeist. Verdünntes Ammoniak oder Natron färbt blau, aber löst nur sehr wenig. Filtrirt man die kalt gesättigte wässrige Lösung des Salzes in verdünntes Ammon ein, so wird eine blaue Lösung erhalten (die wie gewöhnlich durch Natriumdithionat vollständig gefällt wird), aber fährt man mit dem Einfiltriren fort, so scheidet sich alsbald basisches Rhodojodid als sehr schöner, indigblauer, glänzend krystallinischer Niederschlag, aus sehr kleinen, aber scharf begrenzten Krystallen bestehend, wie es scheint, verzerrten Oktaëdern. Die blaue darüber stehende Lösung wird schnell roth, ohne Zweifel durch Uebergang in basisches Erythrojodid. Wird das Rhodojodid mit Jodwasserstoffsäure von 1,7 spec. Gew. ein paar Stunden in siedendem Wasser erhitzt, so geht es vollständig in Jodopurpureochromjodid über. Das hieraus (wie gewöhnlich durch Jodochlorid[1]) dargestellte Jodopurpureonitrat enthielt 32,43 Proc. Jod (Rechn. für 2 At. = 32,69).

---

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] **25**, 92.

Rhodochromnitrat, $(HO).[Cr_2, 10\,NH_3].5\,NO_3$,

wird dargestellt durch Auflösen des Chlorids oder Bromids auf dem Filter in kaltem Wasser und Einfliessenlassen des Filtrates in kalte verdünnte Salpetersäure, wobei sich das Nitrat vollständig abscheidet. Jedoch enthält der Niederschlag gewöhnlich noch Spuren Chlor oder Brom, daher er nach dem Waschen mit verdünnter Salpetersäure wieder in kaltem Wasser gelöst und mit verdünnter Salpetersäure gefällt wird. Nach Waschen mit verdünnter Salpetersäure und schliesslich mit Weingeist und Trocknen neben Vitriolöl, wobei das lufttrockne Salz nur Spuren Wasser verliert, ist es eine rosen- bis blasscarmoisinrothe lose, krystallinische Masse. Unter dem Mikroskop erscheint es als aus sehr kleinen, undeutlich ausgebildeten Nadeln bestehend, häufig unter geraden Winkeln zu farrenkrautähnlichen Aggregaten verwachsen. Bei 100° zersetzt es sich allmählich unter erheblichem Gewichtsverlust und wird blaugrün. An der Luft erhitzt, fängt es weit unter Glühhitze Feuer und schwillt dabei zu einem ungemein porösen, glänzenden, grünlichgrauen Chromoxyd an, welches z. B. bei Anwendung von 0,3 bis 0,4 Grm. des Salzes mehrere, etwa 4 Cm. lange und 2 Cm. breite Massen bildete.

0,2664 Grm. (neben Vitriolöl getr.) wurden mehrmals mit Salzsäure auf dem Wasserbade vorsichtig verdampft und der Rückstand an der Luft geglüht. So wurden 0,0671 Grm. Cr_2O_3 erhalten.

0,5839 Grm. (desgl.) wurden mit Barythydrat und Wasser in der Platinschale erwärmt, bis alles Ammoniak ausgetrieben war, die vom Chromoxyd filtrirte Flüssigkeit mit reiner Kohlensäure gesättigt, auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und in dem wässrigen Auszug des Rückstandes die Salpetersäure als Bariumsulfat bestimmt. Erhalten wurden 0,5651 Grm. $BaSO_4$.

0,4967 Grm. (desgl.) lieferten 149,8 Ccm. Stickstoff, feucht gemessen bei 764,5 Mm. und 16,75°, oder 35,14 Proc. Stickstoff (Rechn. 34,88). Werden hiervon die 11,63 Proc. als Salpetersäure gefundener Stickstoff in Abzug gebracht, so bleiben 23,51 Proc. als Ammoniak (Rechn. 23,26).

Neben Vitriolöl.	Rechnung.		Gefunden.
10 N	140	23,26	23,51
2 Cr	105	17,44	17,29
$2^1/_2$ N_2O_5	270	44,85	44,86
$2^1/_2$ O, OH, 30 H	87	14,45	—
$(HO).[Cr_2.10NH_3].5NO_3$	602	100,00	

Das Salz ist in Wasser mit schöner Carminfarbe löslich, jedoch etwas schwer. Dagegen löst es sich so wenig in sehr verdünnter Salpetersäure, dass 20 Ccm. der kalt gesättigten, wässrigen Lösung schon durch einen Tropfen und fast vollständig durch fünf Tropfen verdünnter Salpetersäure gefällt werden. Wird das Salz mit Wasser und einigen Tropfen verdünnter Salpetersäure gekocht, so löst es sich und scheidet sich beim Abkühlen theilweise unverändert wieder ab. Der grössere Theil des Salzes bleibt aber gelöst, und zwar als Roseonitrat (mit überschüssiger Bromwasserstoffsäure und mit Ferridcyankalium als solches nachgewiesen). Bei zu wenig Salpetersäure erhält man durch Kochen eine tief violettrothe Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu blaugrauem, ammoniakhaltigem Chromoxydhydrat gelatinirt. Mit conc. Salpetersäure gekocht wird das Salz vollständig zu salpetersaurem Chromoxyd und salpetersaurem Ammoniak. Hier, wie überhaupt, wo man, nach Erfahrungen von der Kobaltreihe, die Bildung von Nitratopurpureochromnitrat erwarten sollte, tritt völlige Zersetzung ein, so dass es kaum bezweifelt werden kann, dass Nitratopurpureosalze in der Chromreihe nicht existenzfähig sind. Die gesättigte wässrige Lösung wird durch conc. salpetrigsaures Natron nicht verändert. Nach Zusatz verdünnter Salpetersäure entwickelt sich salpetrige Säure und scheidet sich Rhodochromnitrat unverändert ab. Kocht man Rhodonitrat mit verdünntem Ammoniak, so wird die kalte blaue Lösung schön roth, enthält aber kein Erythrochromnitrat, denn nach dem Abkühlen wird sie durch mehrere Volume verdünnter Salpetersäure nicht gefällt (vgl. Erythronitrat u. S. 331). In wässriger Lösung zeigt das Rhodonitrat in allem Wesentlichen dieselben Reactionen wie das Bromid und Chlorid. Doch verdient bemerkt zu werden, dass Wasserstoffgoldchlorid nicht fällt,

bevor man einige Tropfen verdünnter Salzsäure zusetzt, worauf sich das oben beschriebene Golddoppelsalz dann sehr reichlich abscheidet; — dass Quecksilberchlorid ohne fällende Wirkung ist; erst nach Zusatz verdünnter Salzsäure setzt sich ein Doppelsalz ab, zweifellos mit dem identisch, welches Quecksilberchlorid aus dem Rhodochlorid abscheidet; — und dass Platinchlorid sich anders gegen das Rhodonitrat als gegen das Chlorid verhält. Sowohl mit überschüssigem, als mit nicht hinreichendem Wasserstoff- oder Natriumplatinchlorid, sowohl in verdünnteren, als in concentrirteren Lösungen des Nitrats, wird hier immer ein rothgelber, aus unter dem Mikroskop langen, gewöhnlich an den Enden geklüfteten Nadeln bestehender Niederschlag erhalten. Nicht selten sind die Nadeln, am häufigsten unter geraden, seltener unter schiefen Winkeln, zu Kreuzen verwachsen. Das Salz scheint, jedoch nur nach einer Analyse, die Formel $(HO).[Cr_2, 10NH_3]\begin{matrix}NO_3\\2PtCl_6\end{matrix}, 4H_2O$ zu haben (gef. im wasserfreien 46,71 Proc. $Cr_2O_3 + Pt$; 33,67 Pt; 36,76 Cl; 8,80 Cr; Rechnung 46,68; 33,89; 36,22; 8,93; gef. im gewässerten: 5,3 Proc. H_2O bei 100°; Rechn. 5,72), wobei jedoch zu bemerken ist, dass keine Stickstoffbestimmung ausgeführt ist.

Rhodochromsulfat, $[HO.Cr_2, 10NH_3]_2.5SO_4, 2H_2O$.

Man behandelt 2 Grm. Rhodochlorid mit 70 Ccm. kaltem Wasser, indem man beim künstlichen Lichte wiederholt die Lösung durch das Salz filtrirt, bis fast alles gelöst ist. Zu der so erhaltenen gesättigten Lösung werden 10 Ccm. verdünnter Schwefelsäure (von etwa 17 Proc. H_2SO_4) gefügt, wo sich sofort eine annähernd vollständige, carminrothe, krystallinische Fällung abscheidet. Die darüber stehende Flüssigkeit wird abgegossen, und das Salz mit einem Gemisch von 3 Vol. Wasser, 1 Vol. Weingeist von 90° Tr und $^1/_3$ Vol. verdünnter Schwefelsäure gewaschen. Hierin ist das Salz fast ganz unlöslich, und hiermit lässt es sich leicht chlorfrei waschen, während es mit einem Gemisch von 3 Vol. Wasser und 1 Vol. Weingeist allein kaum, oder doch erst nach sehr langem Waschen gelingt, das Salz chlorfrei zu erhalten.

Neben Vitriolöl verliert das lufttrockne Salz, ohne sichtbar zu verwittern, etwa 1 Proc. hygroskopischen Wassers. Bei 100° zersetzt sich das Salz unter erheblichem Gewichtsverlust und wird violett. Das Rhodosulfat erscheint unter dem Mikroskop in ziemlich grossen, quadratischen und rectangulären Tafeln; erstere sind häufig durch eine flache Pyramide zugeschärft.

0,2680 Grm. (neben Vitriolöl getr.) lieferten bei starkem und anhaltendem Glühen 0,0738 Grm. Cr_2O_3.

0,3197 Grm. (desgl.) ergaben, nach Kochen mit Natron u. s. w., 0,341 Grm. $BaSO_4$.

Neben Vitriolöl.	Rechnung.		Gefunden.
4 Cr	210	19,09	18,90
5 SO_3	400	36,36	36,62

In kaltem Wasser ist das Salz sehr schwer löslich; jedoch färbt sich die Lösung deutlich blau durch Ammon. In kalter, verdünnter Schwefelsäure löst es sich leicht mit prächtig carminrother Farbe, und diese Lösung wird, nach Verdünnen mit Wasser, fast vollständig durch schwache Salpetersäure gefällt. Conc. Ammoniak wirkt kaum sichtbar auf das Sulfat ein, aber in verdünntem Natron löst es sich mit blauer Farbe; und diese Lösung giebt mit unterschwefelsaurem Natron sogleich den blauen glänzenden Niederschlag von basischem Rhododithionat. Die schwefelsaure Lösung des Rhodosulfats liefert mit Wasserstoffplatinchlorid einen voluminösen blassrothen Niederschlag, aus feinen verfilzten Nadeln bestehend. Kocht man die schwefelsaure Lösung, so erleidet sie keine sichtbare Veränderung, enthält jedoch nicht mehr Rhodosalz; denn mit Weingeist giebt sie eine Trübung, die sich auf dem Boden des Gefässes als carminrothes Oel absetzt; nach Abgiessen des Weingeistes löst sich dieses Oel leicht in Wasser mit fuchsinrother Farbe, und diese Lösung wird durch Ammon weder gebläut noch gefällt.

Rhodochromdithionat, $[HO.Cr_2, 10NH_3]_2.5S_2O_6, 2H_2O$.

Aus der kalt bereiteten wässrigen Lösung des Chlorids scheidet unterschwefelsaures Natron einen reichlichen blassrothen Niederschlag von sehr kleinen Krystallen ab, welche

beim Waschen mit kaltem Wasser dunkler und schön carminroth werden; dabei verliert es erheblich am Volum und erscheint jetzt unter dem Mikroskop in wohl ausgebildeten rhombischen Prismen. Obgleich in kaltem Wasser fast unlöslich, lässt es sich mit reinem Wasser sehr schwer, wenn überhaupt, chlorfrei waschen, leicht dagegen mit essigsaurem. Das lufttrockne Salz verliert langsam alles Wasser neben Vitriolöl. Bei 100° wird es violett und zersetzt sich allmählich.

0,4954 Grm. (lufttr.) verloren neben Vitriolöl in 6 Tagen 0,0144 Grm., dann nicht mehr. Nach Kochen mit Natron und wiederholtem Oxydiren des Filtrates mit concentr. Salpetersalzsäure u. s. w. wurden 0,8133 Grm. $BaSO_4$ erhalten.

0,2441 Grm. (neben Vitriolöl) gaben bei starkem und anhaltendem Glühen 0,0540 Grm. Cr_2O_3.

Neben Vitriolöl.	Rechnung.		Gefunden.
4 Cr	210	15,17	15,18
$5S_2O_6$	800	57,80	58,00
Rechn. für $2H_2O$ im lufttr.	36	2,53	2,91

V. Ueber basische Rhodochromsalze.

Diese Salze entstehen aus den normalen Rhodosalzen durch Einwirkung von Alkalien, indem 1 Aeq. elektronegatives Radical des normalen Salzes gegen Hydroxyl vertauscht wird. Umgekehrt liefern sie mit verdünnten Säuren wieder normale Rhodosalze. Die basischen Rhodosalze sind gewöhnlich blau.

Basisches Rhodochrombromid,

$$(HO).[Cr_2, 10NH_3]\cdot\begin{matrix}OH\\Br_4\end{matrix}, H_2O.$$

Zur Darstellung desselben verfährt man ganz wie bei Darstellung (1) des Rhodobromids (S. 323). Das dort erwähnte blaue Krystallpulver ist eben basisches Rhodobromid. Nachdem die rothe Mutterlauge so scharf wie möglich abgegossen ist, wird das Salz ein Mal schnell mit Ammoniak decantirt, um anhängendes Bromammonium und Bromzinkammoniak zu entfernen, dann ein paar Mal mit einem Gemisch von 1 Vol. Ammoniakwasser von 20 Proc. mit 2 Vol. Weingeist von

90° Tr.; schliesslich wird das Salz mit Weingeist ammoniakfrei gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute: 10 bis 11 Grm. bei Anwendung der S. 323 genannten Mengenverhältnisse. — Das Salz stellt ein schönes, ziemlich dunkelblaues, grobes Krystallpulver dar, welches sich unter dem Mikroskop als aus oktaëdrischen Krystallen bestehend zeigt, häufig zu vierstrahligen Sternen u. dergl. verwachsen. Das lufttrockne Salz verliert bei 48stündigem Stehen neben Vitriolöl etwa 1 Mol. Wasser; bei sehr langem (mehrmonatlichen) Stehen neben Schwefelsäure tritt eine durch sehr geringen Gewichtsverlust angedeutete Zersetzung ein. Schneller, jedoch erst nach Monaten, erfolgt dieselbe in verschlossenen Gefässen (auch im Dunkeln). Das Salz wird dabei lilafarben und verliert Ammoniak; die Zersetzung ist somit von derselben Art, nur viel langsamer, wie bei dem in äusserst dünnen Blättern krystallisirenden Dithionat (S. 344). Bei 100° wird das Salz unter erheblichem Gewichtsverlust grünlich. Wird das lufttrockne Salz mit kalter verdünnter Bromwasserstoffsäure behandelt, so geht es in Rhodobromid über:

$$(HO).[Cr_2, 10NH_3]\cdot{}^{OH}_{Br_4} + HBr = (HO).[Cr_2, 10NH_3].Br_5 + H_2O.$$

So auch mit Bromammoniumlösung, wo sich dann Ammoniak entwickelt. Dagegen wird das Salz durch eine stark ammoniakalische Bromammoniumlösung nicht verändert. Daher kommt es, dass es bei der Darstellung trotz der grossen anwesenden Bromammoniummenge nicht zersetzt wird. Wird es aber, mit der Mutterlauge durchfeuchtet, der Luft ausgesetzt, so geht es allmählich, da das Ammoniak verdunstet, in rothes Rhodobromid über. Umgekehrt wird das normale Rhodobromid nicht durch eine mit Brom- oder Chlorammonium gesättigte Ammoniakflüssigkeit verändert (vergl. S. 331). Durch Bromkaliumlösung wird das basische Rhodobromid nicht zu normalem. Das lufttrockne Salz ist in Wasser schwierig, mit schwach alkalischer Reaction und blauer Farbe löslich, welch' letztere jedoch schnell in Roth übergeht, indem das Salz sich in basisches Erythrochrombromid verändert (s. unten). In Weingeist ist es ganz unlöslich, und es wird daher auch gebildet, wenn man eine wässrige Rhodo-

bromidlösung mit ammoniakalischem, starkem Weingeist versetzt.

0,2907 Grm. (lufttr.) gaben beim Glühen an der Luft 0,0696 Grm. Cr_2O_3.

0,3933 Grm. (desgl.) lieferten nach Kochen mit Natron u. s. w. 0,4566 Grm. AgBr.

0,4401 Grm. (desgl.) verloren in 48 Stunden neben Vitriolöl 0,0133 Grm., dann nicht mehr in weiteren 48 Stunden.

An der Luft.	Rechnung.		Gefunden.
2 Cr	105	16,23	16,49
4 Br	320	49,46	49,39
H_2O	18	2,78	3,02

Basisches Rhodochromchloridjodid, $(HO).[Cr_2, 10\,NH_3]\cdot{}^{OH}_{Cl_2J_2}$.

Wie es nicht möglich erscheint, bei einfacher Doppelzersetzung reines Rhodojodid aus dem Chlorid darzustellen, so erhält man auch, wo man die Umbildung des Rhodochlorids in basisches Rhodojodid erwarten sollte, ein basisches Chloridjodid. Löst man z. B. 2 Grm. Rhodochlorid in 50 Ccm. kaltem verdünnten Ammoniak und fügt sogleich 6 Grm. Jodammonium, in 50 Ccm. Wasser gelöst (oder 10 Mol. Jodammonium auf 1 Mol. Rhodochlorid) hinzu, so scheidet sich sofort obiges Salz als dunkelblauer, grobkörniger Niederschlag ab, aus spitzen Pyramiden und ähnlichen Formen bestehend. Nach Absitzen des Niederschlages wird die Flüssigkeit scharf abgegossen, und das Salz wie das vorhergehende gereinigt, mit welchem es alle wesentliche Eigenschaften gemein hat. Nach der Analyse ist das lufttrockne Salz wasserfrei. Es löst sich schwer in kaltem Wasser, nicht in Weingeist.

0,3081 Grm. (lufttr.) ergaben 0,0746 Grm. Cr_2O_3.

0,4193 Grm. (desgl.) lieferten nach Kochen mit Natron u. s. w 0,5096 Grm. Ag(Cl, J), die in 0,3803 Grm. AgCl umgewandelt wurden

An der Luft.	Rechnung.		Gefunden.
2 Cr	105	16,56	16,60
2 J	254	40,05	40,67
2 Cl	71	11,20	10,47

Basisches Rhodochromdithionat,

$$(HO).[Cr_2, 10NH_3]\cdot{}^{OH}_{2S_2O_6}, H_2O.$$

Löst man Rhodochlorid (oder überhaupt ein normales Rhodosalz) in verdünntem Ammoniak oder Natron, so erhält man eine ausgezeichnet schöne und intensiv dunkelblaue Lösung, aus welcher sich, beim sofortigen Zusatz von unterschwefelsaurem Natron in Ueberschuss, fast jede Spur Chrom als glänzender, hellblauer Niederschlag von basischem Rhododithionat ausscheidet. Das Salz wird zuerst mit Wasser, bis das Filtrat chlorfrei, dann mit Weingeist gewaschen und an der Luft getrocknet. Am schönsten wird das Salz erhalten durch Zusatz von kohlensaurem Ammoniak zu der kalt gesättigten Lösung des Rhodochlorids. Hierbei färbt sich die Flüssigkeit nur violett, aber bei sofortigem Zusatz von unterschwefelsaurem Natron erhält man das basische Dithionat als prachtvoll glänzenden Niederschlag von mehreren Millimeter langen Schuppen, die ungemein dünn sind und sich unter dem Mikroskop als stumpf gezahnte Blätter zeigen. Das Salz löst sich weder in Wasser, noch in kaltem verdünnten Ammoniak oder Natron (vergl. S. 326).

0,3836 Grm. (mit Ammoniak dargestellt; lufttrocken) gaben bei starkem und anhaltendem Glühen an der Luft 0,0914 Grm. Cr_2O_3.

0,3488 Grm. (desgl.) lieferten nach Kochen mit Natron, wiederholtem Oxydiren des Filtrates mit starker Salpetersalzsäure u. s. w. 0,5043 Grm. $BaSO_4$.

0,5167 Grm. (mit Natron dargestellt; lufttrocken) gaben 0,1217 Grm. Cr_2O_3,

0,5328 Grm. (mit kohlensaurem Ammon dargestellt; lufttrocken) gaben 0,7656 Grm. $BaSO_4$.

An der Luft.	Rechnung.		Gefunden.		
2 Cr	105	16,23	16,35	16,16	—
$2S_2O_6$	320	49,46	49,65	—	49,34

Das reine lufttrockne Salz wird beim längeren Liegen, auch in verschlossenen Gefässen und im Dunkeln, roth unter Verlust an Ammoniak, sehr kennbar schon durch den Geruch, wenn der Stopfen des Gefässes gelüftet wird. Hierbei scheint es in ein basisches Tetraminsalz (basisches Roseo-

tetramindithionat?) überzugehen. Denn die rothen Pseudomorphosen lösen sich nur wenig in kaltem Wasser, aber reichlich, mit tief carminrother Farbe in kalter, conc. Salzsäure, und schon nach kurzem Stehen trübt sich letztere Lösung und scheidet im Verlauf von 24 Stunden den bei Weitem grösseren Theil des Chroms als Chlorotetraminchlorid ab, das, einige Male mit kalter, conc. Salzsäure decantirt, dann mit Weingeist säurefrei gewaschen und an der Luft getrocknet (Alles bei künstlichem Licht), leicht löslich in Wasser ist; auch giebt diese gesättigte wässrige Lösung mit wässrigem schwefelsauren Ammon (1:5) beim Schütteln sofort die für das Chlorotetraminsulfat charakteristischen rhombischen Tafeln von etwa 80° und 100°.[1])

Die blaue Lösung des normalen Rhodochlorids in verdünntem Ammon verhält sich im frisch bereiteten Zustande (denn beim kurzen Stehen der Lösung geht das basische Rhodochlorid unter Rothfärbung der Lösung in basisches Erythrochlorid [s. unten] über) gegen Reagentien folgendermaassen:

Unterschwefelsaures Natron fällt sogleich basisches Rhododithionat (s. oben).

Unterschwefligsaures Natron fällt sofort und anscheinend vollständig einen blauen, deutlich krystallinischen Niederschlag von verästelten Aggregaten höchst verschiedener Form, wie es scheint, ausschliesslich aus rechtwinkeligen Tafeln zusammengesetzt.

Chromsaures Kali giebt einen chamois gefärbten voluminösen Niederschlag.

Gewöhnlich phosphorsaures Natron erzeugt einen blassrothen, in überschüssigem phosphorsauren Natron mit rothvioletter Farbe löslichen Niederschlag.

Pyrophosphorsaures Natron verhält sich ähnlich. Die rothe Lösung des Niederschlages im Ueberschuss von pyrophosphorsaurem Natron scheidet bald rothe, sehr kleine flache Nadeln ab.

Oxalsaures Ammon ist ohne fällende Wirkung.

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] 20, 118.

Starker Weingeist giebt einen blauen Niederschlag, aus sehr kleinen Oktaëdern bestehend, offenbar basisches Rhodochlorid.

Jodammonium erzeugt sofort einen blauen, krystallinischen Niederschlag von basischem Rhodochloridjodid (S. 343).

Bromammonium verhält sich wesentlich auf dieselbe Weise.

Ferrocyankalium giebt einen blauen, amorphen Niederschlag.

Ferridcyankalium fällt einen bläulichgrünen, sicherlich ebenfalls amorphen Niederschlag.

Natriumplatinchlorid in ammoniakalischer Lösung giebt eine grünlichgraue, auch bei starker Vergrösserung kaum krystallinische Fällung.

Das Hydrat der basischen Rhodosalze ist offenbar mit dem der neutralen identisch und lässt sich nur als blaue, alkalische, leicht veränderliche Lösung erhalten (S. 332).

Kopenhagen, Laboratorium der polytechnischen Lehranstalt, April 1882. (Fortsetzung folgt.)

Beiträge zur Chemie der Rhodiumammoniakverbindungen;

von

Demselben.

Durch grosse Liberalität des Carlsbergfonds bin ich in den Stand gesetzt, auch das kostbare Rhodium in den Kreis meiner Untersuchungen über die Metallammoniakverbindungen hineinzuziehen und theile hier vorläufig mit, dass die Rhodiumammoniaksalze sich als völlig analog mit den Kobalt- und Chromammoniaksalzen erwiesen haben. Das von Vauquelin zuerst dargestellte, von Claus analysirte Rhodiumchloridammoniak, $10\,NH_3$, Rh_2Cl_6, entspricht in jeder Beziehung den Chloropurpureochloriden des Kobalts und des Chroms. Besonders hebe ich hervor, dass es in Salzsäure

unlöslich ist, dass nur die vier Chloratome in der Kälte durch Silbersalze gefällt werden, die zwei übrigen erst bei anhaltendem Kochen, und dass es durch Salpetersäure gefällt wird unter Abscheidung eines gelblich weissen Chloropurpureonitrats, $Cl_2.[Rh_2, 10\,NH_3].4\,NO_3$, dessen wässrige Lösung durch Silbernitrat nicht gefällt wird, ausser bei lang andauerndem Kochen. Ferner habe ich mit aller Sicherheit die Existenz von Bromo-, Jodo- und Nitratopurpureorhodiumsalzen nachgewiesen. Auch kann ich schon jetzt die Existenz von Roseo- und Xanthorhodiumsalzen bestimmt constatiren. Ueberall zeigt sich die frappanteste Aehnlichkeit mit den entsprechenden Kobalt- und Chromverbindungen. Beispielsweise erwähne ich nur, dass die Chloro-, Bromo- und Jodopurpureorhodium-Fluorsilicate ganz wie die analogen Kobalt- und Chromsalze[1]) in dünnen, glänzenden rhombischen (häufig rein rhomboïdalen) Tafeln von sehr nahe 74° auftreten; dass das Chloropurpureorhodiumplatinchlorid und das Bromopurpureorhodiumplatinbromid genau dieselben charakteristischen Krystallaggregate wie die Kobalt- und Chromverbindungen[2]) zeigen; dass das Nitratopurpureorhodiumdithionat ausschliesslich in den eigenthümlichen Xförmigen Aggregaten krystallisirt, die so charakteristisch für das entsprechende Kobaltsalz[3]) sind; dass die prachtvoll goldglänzende blättrige Gestalt, welche das Xanthochromdichromat[4]) auszeichnet, sich genau bei dem Rhodiumsalze wiederfindet; dass die augitähnlichen Prismen des Roseorhodiumferridcyanids unter dem Mikroskop denen der Roseokobalt- und Roseochromferridcyanide[5]) zum Verwechseln ähnlich sind; dass die Roseorhodiumsalze mit pyrophosphorsaurem Natron einen amorphen Niederschlag geben, der sich in überschüssigem pyrophosphorsaurem Natron löst, sich aber bald wieder vollständig in Gestalt seidenglänzender, sechsseitiger Tafeln ausscheidet, genau wie es bei dem Natrium-

[1]) Dies. Journ. [2] **18**, 230; **20**, 130.
[2]) Das. [2] **20**, 129; **19**, 60, 61; **25**, 87, 88.
[3]) Das. [2] **23**, 243.
[4]) Das. [2] **24**, 86.
[5]) Das. [2] **20**, 122; **23**, 48, 49.

Roseokobalt-Pyrophosphat[1]) der Fall ist. In einer der bisher untersuchten Beziehungen sind aber die Rhodiumammoniakverbindungen den entsprechenden Kobalt- und Chromsalze sehr unähnlich, nämlich in der Farbe. Mit Ausnahme der Bromopurpureorhodiumsalze, die schwefelgelb, und der Jodopurpureorhodiumsalze, die tief chromgelb sind, sind alle erwähnten Rhodiumammoniaksalze von ungefärbten Säuren weiss mit einem stärkeren oder schwächeren Stich in's Gelbe, nicht selten sind sie schneeweiss, so dass die sich auf die Farbe beziehende Nomenclatur hier wenig zutreffend ist. Jedoch lässt sich dieselbe wegen der überall sich wiederfindenden Analogie nicht ohne erhebliche Uebelstände mit einer anderen vertauschen.

Wegen der verhältnissmässig grossen Beständigkeit dieser Verbindungen, welche voraussichtlich Behandlungsweisen erlauben werden, an die bei den Kobalt- und Chromsalzen gar nicht gedacht werden kann, und weil sich das Rhodium in anderen Richtungen den übrigen Platinmetallen nahe anschliesst, eine Analogie, die sich auch in den Eigenschaften der Ammoniakbasen wiederfinden dürfte, hoffe ich, dass eine genauere Erforschung seiner Ammoniakverbindungen, mit welchen ich beschäftigt bin, wesentlich dazu beitragen werde, über die Theorie der den Sesquioxyden entsprechenden Metallammoniaksalze Licht zu verbreiten.

Kopenhagen, Laboratorium der polytechnischen Lehranstalt, Mai 1882.

Die Elementarzusammensetzung der Stärke;

von

F. Salomon.

Dass die Chemiker über die procentische Zusammensetzung resp. die empirische Formel der Stärke noch heute verschiedener Meinung sind, ist gewiss eine merkwürdige

[1]) Dies. Journ. [2] **23**, 253 ff.

Erscheinung. Man sollte glauben, es müsse bei der grossen physiologischen Bedeutung dieses Körpers für die organische Welt, bei seiner ausgedehnten Verwendung im praktischen Leben, in der Industrie und zahlreichen chemischen Processen, eine Meinungsverschiedenheit über diesen Punkt unmöglich sein. Durchblättert man die Lehrbücher der Chemie, so möchte es scheinen, eine Discussion wäre mindestens überflüssig, denn fast überall wird die Formel $C_6H_{10}O_5$ ohne weitere Bemerkung angeführt; geht man aber tiefer auf die Sache ein, indem man die einschlagende Literatur des Näheren studirt, so stösst man sehr bald auf Thatsachen, welche die oben ausgesprochene Behauptung bestätigen und eine sorgfältige Untersuchung in der angedeuteten Richtung äusserst nothwendig erscheinen lassen.

Nachdem ich mich einige Jahre mit den Umwandlungsprodukten der Stärke durch Säuren beschäftigt habe, bin ich dahin gekommen, zunächst dieser Frage meine ganze Aufmerksamkeit zuzuwenden; in dem Folgenden sind die gewonnenen Resultate niedergelegt.

Der Erste, welcher meines Wissens die seiner Zeit von Mulder auf Grund verschiedener Elementaranalysen angenommene Formel $C_6H_{10}O_5$ in Zweifel zog, war W. Naegeli. In seiner Schrift: „Beiträge zur Kenntniss der Stärkegruppe“ Leipzig 1874, S. 34 findet er die procentische Zusammensetzung seines Amylodextrins und des Dextrins mit der Formel $C_{36}H_{62}O_{31}$ am besten im Einklange, und da diese Substanzen, vom chemischen Standpunkte aus, der Stärke ungemein nahe stehen, ausserdem aber die bisher bekannt gewordenen Analysen der letzteren wenig Uebereinstimmung zeigen, a. a. O. S. 33, so glaubt Naegeli sich berechtigt, die Formel $C_{36}H_{62}O_{31}$, der allgemein angenommenen Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$ an die Seite zu stellen.

Obgleich nun Naegeli selbst ausspricht, dass es ihm keineswegs einfalle, sich auf die von ihm vorgeschlagene Formel des Dextrins etc. steifen zu wollen, so war durch seine Untersuchungen die bis dahin feststehende Ansicht über die elementare Zusammensetzung der Stärke erschüttert, und

verschiedene Forscher haben sich nach ihm mit diesem Gegenstande beschäftigt. So veröffentlichte Sachsse im Jahre 1877 im Chemischen Centralblatt (S. 732) eine Untersuchung, welche ihn zu dem Schlusse führte, dass die von Naegeli gehegte Ansicht richtig sei, während andererseits Pfeiffer und Tollens in ihrer erst kürzlich veröffentlichten Arbeit[1]) Werthe erhielten, welche sich ebensogut der Formel $C_{24}H_{40}O_{20}$ als $C_{24}H_{42}O_{21}$ anpassen lassen.

Um nun die schwebende Frage zum endgültigen Abschluss zu bringen, bin ich von folgenden Gesichtspunkten ausgegangen:

Die Elementaranalyse der Stärke bietet bei der bedeutenden Hygroskopicität der wasserfreien Substanz grosse Schwierigkeiten, auch ist im Allgemeinen, wie schon aus verschiedenen bisher bekannt gewordenen Analysen hervorgeht, auf diesem Wege ein sicheres Resultet nicht zu erwarten. Dagegen scheint die Methode, welche zuerst Sachsse a. a. O. in Anwendung brachte, und welche auf der quantitativen Bestimmung des aus der Umwandlung der Stärke mit verdünnten Säuren gewonnenen Zuckers beruht, sicher zum Ziele zu führen. Das Resultat, welches Sachsse aus seiner Arbeit gezogen hat, ist einzig und allein auf die Bestimmung der gebildeten Dextrose, mit Hülfe seiner Quecksilbermethode gegründet; die Arbeiten Soxhlet's haben aber den Beweis geliefert, dass diese Methode an einigen Mängeln leidet, welche leicht zu fehlerhaften Analysen führen können; somit erscheint es gerechtfertigt, wenn ich nochmals die Aufgabe zu lösen versuchte, durch genaue Bestimmung der bei dem Zerfall der Stärke entstehenden Zuckermenge die Formel dieser Substanz abzuleiten.

Die Elementarzusammensetzung der Dextrose ist unanfechtbar und findet in der Formel $C_6H_{12}O_6$ richtigen Ausdruck. Die Menge Zucker, welche demnach aus der Stärke gebildet werden kann, ergiebt sich in dem Falle, dass die alte Formel $C_6H_{10}O_5$ zu Grunde liegt, aus der Gleichung:

$$C_6H_{10}O_5 + H_2O = C_6H_{12}O_6,$$

[1]) Ann. Chem. Pharm. 210, 294.

d. h. aus 100 Thln. wasserfreier reiner Stärke müssen 111,11 Thle. wasserfreier Dextrose entstehen, während bei Annahme der Naegeli'schen Formel, entsprechend der Gleichung:

$$C_{36}H_{62}O_{31} + 5H_2O = 6\,C_6H_{12}O_6$$

109,09 Thle. wasserfreier Dextrose zu erwarten sind. Der Unterschied in der Quantität des entstehenden Zuckers ist nach Diesem gering, und es erschien doppelt nothwendig, alle zu Gebote stehenden Hilfsmittel herbeizuziehen, um eine wirklich genaue und sichere Bestimmung zu erreichen. In Folge dessen habe ich mich nicht damit begnügt, die Reductionsmethode allein zu Grunde zu legen, sondern ich habe die weiteren Eigenschaften der Dextrose, so das specifische Gewicht und das optische Verhalten derselben mit zu Rathe gezogen. Die käufliche Stärke ist, wie bekannt, ein mehr oder weniger unreines Produkt von sehr schwankendem Gehalt, und die genaue Kenntniss der Zusammensetzung derselben ist ohne Zweifel die erste Grundbedingung für die vorliegenden Versuche. In einer kleinen Abhandlung, welche im Repertor. f. analyt. Chemie I, S. 274 erschienen ist, habe ich die einzuschlagende analytische Methode des Näheren erläutert, um an dieser Stelle darauf verweisen zu können, und es geht aus dem dort Gesagten zur Genüge hervor, dass ein sorgfältiges Trocknen der Stärke bei ca. 120° die wesentlichste Bedingung zur Erzielung constanter Werthe bildet.

Nicht minder wichtig war es auch, die Eigenschaften des Stärkezuckers in solchen Concentrationen zu studiren, in welchen er später im Laufe der Untersuchung vorkommt, und um durch die hierbei so nöthigen Detailangaben den Ueberblick über die vorliegende Arbeit nicht zu stören, habe ich es vorgezogen, auch die nach dieser Seite hin angestellten Versuche in einer besonderen Abhandlung[1]) mitzutheilen, doch werde ich öfter Gelegenheit haben, auf beide Arbeiten zurückzukommen. Wenn man die von den verschiedenen Forschern bei der Hydrolyse der Stärke mit verdünnten Säuren erhaltenen quantitativen Verhältnisse vergleicht, so bekommt man ein wenig ermuthigendes Resultat. So erhielt

[1]) Repert. f. analyt. Chem. 1, 309.

Brunner durch Verzuckerung von 100 Thln. Kartoffelstärke mit verdünnter Schwefelsäure 107 Thle. Dextrose, de Saussure in gleicher Weise 110 Thle., und Allihn konnte bei seinen, mit der grössten Sorgfalt ausgeführten Untersuchungen selbst unter Druck nie mehr wie 106—107 % der angewandten Stärke an Zucker erzielen.

Die Ursachen dieser bedeutenden Differenzen liegen entweder in der ungenügenden Trocknung der in Untersuchung genommenen Stärkeproben, oder auch in der Unvollkommenheit der früher allgemein angewandten Fehling'schen Methode der Zuckerbestimmung. Wo diese Ursachen aber wegfallen, wie z. B. bei den Untersuchungen von Allihn, da ist die Minderausbeute von Zucker lediglich auf die secundäre Umwandlung zurückzuführen, welche der Stärkezucker bei längerer Einwirkung von verdünnten Säuren erleidet. Dass eine solche allmähliche Zersetzung des Stärkezuckers stattfindet, ist unzweifelhaft; denn jede Dextroselösung färbt sich beim längeren Kochen mit verdünnten Säuren allmählich braun, mag der angewandte Zucker auch noch so rein sein. Ich habe bei der Bedeutung dieser Thatsache es nicht unterlassen, diesen Einfluss zu prüfen und lasse das Resultat hier folgen:

Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Stärkezucker.

50 Ccm. einer Lösung von reinem Stärkezucker, welche in meinem Soleil-Ventzke-Scheibler'schen Apparat eine Ablenkung von 28,6° bewirkten (200 Mm. R.), enthielten nach Allihn's Methode bestimmt 4,678 Grm. Trockensubstanz. Diese Lösung wurde mit einer Mischung von 1 Grm. Schwefelsäurehydrat und 19 Grm. Wasser versetzt und dann vier Stunden lang am Rückflusskühler im Kochen erhalten.

Nach dem Erkalten besass die Flüssigkeit eine schwache Färbung; sie wurde auf 100 Ccm. verdünnt und ein Theil der optischen Prüfung unterworfen, der abgelesene Grad am Soleil-V.-S. betrug 14,3° im 200 Mm.-Rohr, folglich ist die Ablenkung unverändert $14{,}3^{\circ} \times 2 = 28{,}6^{\circ}$.

50 Ccm. derselben Lösung wurden hierauf zu 250 Ccm.

verdünnt und nach Allihn's Methode das Reductionsvermögen geprüft.

25 Ccm. gaben in 2 Versuchen je 417 Mgrm. Cu_2 = 222,8 Mgrm. Zucker × 20 = 4,446 Grm. Zucker.

Da ursprünglich 4,678 Grm. in der Lösung waren, so sind nach dem Kochen nur noch

$$4{,}678 : 4{,}446 = 100 : x = 95{,}05\ \%$$

mit Hülfe der Fehling'schen Lösung zu finden.

In einem anderen Versuche, welchen ich mit einer Dextroselösung derselben Concentration, dagegen mit 4proc. Schwefelsäure anstellte, erschien die Flüssigkeit nach zweistündigem Kochen gefärbt, und wurde ein Rückgang sowohl des Reductionsvermögens, als auch des Drehungswinkels constatirt. Ich will jedoch diesen Versuch nicht näher anführen, da die Concentration über die normalen, bei der Verzuckerung der Stärke angewandten Verhältnisse hinausgeht.

Diese Versuche beweisen also, dass bei Anwendung der gewöhnlich üblichen Versuchsbedingungen eine vollständige Verzuckerung unmöglich ist und dürfte wohl die auch von Allihn (a. a. O. S. 94 ff.) beobachtete Verzögerung der Hydrolyse, welche sich stets gegen das Ende derselben einstellt, auf diese Thatsachen zurückzuführen sein.

Es giebt jedoch eine Methode, bei welcher dieser Uebelstand nicht auftritt, und welche es ermöglicht, eine totale Umwandlung der Stärke in Zucker, ohne die Bildung irgend welcher Nebenprodukte zu erzielen. Diese Methode aufgefunden zu haben, ist das Verdienst von Sachsse. Sie wurde von ihm bei den schon früher erwähnten Versuchen S. 348 zur Feststellung der Stärkeformel benutzt, und wenn er damit die richtigen Werthe nicht erhielt, so ist dies wahrscheinlich, wie schon bemerkt, auf die Ungenauigkeit der Quecksilbermethode zurückzuführen. Der Grund, warum bei dieser Methode eine Bildung von Nebenprodukten vollständig vermieden wird, ist ein mehrfacher. Er liegt in der Anwendung niedriger Temperatur (Wasserbad), in Beschleunigung der Umsetzung durch Benutzung stärkerer Säure und in der Vermeidung höheren Druckes. Ich will die Methode selbst und die Versuche, welche damit angestellt wurden, gleich

näher beleuchten, vorher aber ist es wohl angezeigt, die Zusammensetzung und Abstammung der angewandten Stärkesorte mitzutheilen. Bis heute ist es allgemein üblich, die Stärkearten, welche von verschiedenen Pflanzen abstammen, als identisch anzusehen, ohne dass eine wirklich sichere Stütze für diese Meinung vorhanden wäre; bei eingehender Untersuchung der bisher bekannt gewordenen Arbeiten aber ergeben sich zuweilen Verschiedenheiten im physikalischen und chemischen Verhalten der Stärkearten, welche dieser Ansicht entschieden zu widersprechen scheinen. So ist z. B., wie bekannt, das Verhalten der Weizenstärke gegen Jodlösung von dem der Kartoffelstärke gegen dasselbe Reagens deutlich unterscheidbar, und Sachsse findet, dass die Verzuckerung der Weizenstärke höhere Zahlen liefert, als diejenige der Kartoffelstärke.

Bei allen in dieser Arbeit angegebenen Versuchen habe ich eine Kartoffelstärke verwandt, deren Analyse die folgende Zusammensetzung ergab:

Reine Stärke	= 76,50
In verdünnt. Säuren unl. Rückstand[1])	= 0,247
Asche	= 0,273
Wasser	= 22,980
	100,000

Verzuckerungsversuche mit Kartoffelstärke nach Sachsse's Methode und Bestimmung des Zuckers nach Allihn's Verfahren.

Nach der Vorschrift Sachsse's, welche in allen Fällen genau zu befolgen ist, werden ungefähr 2—2,5 Grm. wasserfreier Stärke (oder besser ca. 3 Grm. lufttrockner Stärke, s. Allihn, dies. Journ. [2] 22, 80) in einem Kolben gespült und mit etwa 200 Ccm. Wasser und 20 Ccm. Salzsäure (vom spec. Gew. 1,125) versetzt. Der Kolben wird hierauf 3 Stunden lang in kochendem Wasser erhitzt. Die vollständige Verzuckerung ist dann beendigt.

[1]) Dieser Rückstand ist in Alkoholäther zum Theil löslich, er besteht aus einer wachs- oder fettartigen Substanz und etwas Cellulose.

Nun sättigt man die Lösung mit so viel Kalilauge, dass sie noch sckwach sauer bleibt, verdünnt sie bis zu einem bestimmten Volumen und bestimmt den gebildeten Zucker unter genauer Einhaltung der von Allihn a. a. O. S. 56 näher angegebenen Bedingungen.

Versuch I.

3,097 Grm. luftfreie Stärke, entsprech. 2,369 Grm. reiner Stärke, nach der Verzuckerung auf 500 Ccm. verdünnt und 25 Ccm. der Einwirkung der alkalischen Kupferlösung nach Allihn's Methode unterworfen, gaben ein Mittel von 3 Versuchen, 254 Mgrm. Cu, entsprechend 131,35 Mgrm. Zucker, also in 500 Ccm. = 20 × 131,35 = 2,627 Grm. oder 110,89 % der angewandten reinen Stärke.

Versuch II.

3,225 Grm. lufttr. Stärke oder 2,4671 Grm. wasserfr. reiner Stärke in der angegebenen Weise behandelt, lieferten 500 Ccm. einer Lösung, von welcher 25 Ccm. 266 Mgrm. Cu, entsprech. 2,756 Grm. Zucker = 111,31 % der angewandten Stärke, gaben.

Versuch III.

3,0145 Grm. lufttr. Stärke = 2,3061 Grm. reiner wasserfr. Stärke, wie I u. II behandelt, lieferten für 25 Ccm. = 248 Mgrm. Cu, äquivalent 128,1 Mgrm. Zucker, entsprech. 2,5620 Grm. Dextrose in 500 Ccm. oder 111,10 % der verbrauchten Stärke.

Ich habe mich vorläufig mit diesen drei Analysen begnügt, um so mehr, da drei von Allihn (a. a. O. S. 81) in seiner Arbeit angegebene und genau nach derselben Methode ausgeführte Bestimmungen mit den meinigen übereinstimmen. Rechnet man diese Zahlenwerthe um, so dass Vergleichswerthe entstehen, so ergiebt sich:

Versuch I (Allihn).

3,8105 Grm. lufttr. Stärke = 3,1551 Grm. wasserfr. Stärke = 3,1094 Grm. reiner Stärke (Asche und unlösl. Rückstand in Abzug gebracht) lieferten 3,468 Grm. Zucker oder 111,5 % der angewandten Stärke.

Versuch II (Allihn).

3,2005 Grm. lufttr. Stärke = 2,6468 Grm. wasserfr. Stärke = 2,6084 Grm. reiner Stärke gaben 2,894 Grm. Zucker, entspr. 110,95 %.

Versuch III (Allihn).

2,9250 Grm. luftfr. Stärke = 2,4336 Grm. wasserfr. Substanz = 2,3985 Grm. reiner Stärke gaben 2,6672 Grm. Zucker, entspr. 111,2 %.

Das Mittel dieser sechs Analysen ist 111,16 %, steht also dem Werth 111,11 sehr nahe, welchen die aus der alten Stärkeformel abgeleitete Gleichung ergiebt:

$$C_6H_{10}O_5 + H_2O = C_6H_{12}O_6.$$

Es erscheint schon nach diesen Resultaten als sicher, dass die alte Formel der Stärke zu Recht besteht; um aber nicht von der Reductionsmethode allein abhängig zu sein, so habe ich, wie schon bemerkt, noch anderweitige Versuche angestellt, deren nähere Beschreibung im Nachfolgenden enthalten ist.

Bestimmung der durch Verzuckerung der Kartoffelstärke erhaltenen Dextrose mit Hülfe des spec. Gewichts und des optischen Verhaltens.

Um die Versuchsfehler nach Möglichkeit zu beschränken, habe ich mich bemüht, bei allen folgenden Versuchen dieselben Bedingungen einzuhalten. Dieses ist nur dann ausführbar, wenn man stets solche Mengen der Stärke anwendet, dass die Concentration der entstandenen Zuckerlösung immer sehr annähernd die gleiche bleibt.

In meiner Vorarbeit über die Eigenschaften des Stärkezuckers (Repert. analyt. Chemie) habe ich durch zahlreiche Versuche das spec. Gewicht, sowie die Circumpolarisation ca. 10proc. Dextroselösungen mit thunlichster Genauigkeit festgestellt, und hierauf fussend, bin ich nun in folgender Weise vorgegangen:

Das Quantum der zu den einzelnen Versuchen dienenden Kartoffelstärke war so bemessen, dass nach erfolgter Auflösung 10 Grm. reiner Stärke in 100 Ccm. Flüssigkeit enthalten waren. Die benutzte Stärke enthielt, wie bekannt, 76,5 Thle. absolut reiner wasserfreier Substanz, und 130,72 Grm. der lufttrocknen Waare mussten somit 100 Grm. absolut reiner Stärke äquivalent sein.

Durch viele Vorversuche, welche zu anderen Zwecken unternommen waren, hatte ich ausserdem die passendste Concentration der anzuwendenden Säuren kennen gelernt, und überhaupt die, unter den obwaltenden Umständen, scheinbar günstigsten Bedingungen für die vollständige Zuckerbil-

dung aufgefunden. Für den jedesmaligen Versuch nahm ich demnach einen Theil der berechneten 130,72 Grm. lufttrockner Kartoffelstärke, mischte denselben mit nicht ganz derjenigen Quantität verdünnter Säure, welche zur Herstellung einer 10 Proc. Stärke haltenden Lösung erforderlich gewesen wäre, und brachte den die Mischung fassenden Kolben in ein bis zum Sieden erhitztes Kochsalzbad.

Um eine Concentrationsänderung der Lösung während der Dauer des Versuchs zu verhüten, war der Kolben mit einem Rückflusskühler in Verbindung.

Die Kochung wurde in den meisten Fällen so lange fortgesetzt, bis der Schlusswinkel der optischen Thätigkeit erreicht war, d. h. bis bei weiterem Erhitzen keine merkliche Aenderung des Drehungswinkels stattfand.

I. Versuch No. 25.

65,36 Grm. lufttrockn. Kartoffelstärke, entsprech. 50 Grm. reiner wasserfr. Stärke wurden mit 400 Ccm. Wasser und 4,5 Grm. Schwefelsäure 4 Stunden gekocht, dann auf 500 Ccm. bei 17,5° verdünnt.

Spec. Gewicht:

Spec. Gew. der sauren Lösung = 1,0484
Ab für 0,9 % H_2SO_4 = 0,0058
1,0426

Spec. Gew. der Lösung der Umwandlungsprod. = 1,0426.

Reductionsvermögen:

49,894 Ccm. der Lösung zu 500 Ccm. verdünnt und nach Allihn's Methode die Menge des gebildeten Zuckers ermittelt:

25 Ccm. gaben 455 Mgrm. Cu_2 = 245,2 Mgrm. Zucker oder
49,894 Ccm. enthielten 4,904 Grm. Zucker.
500 „ „ 49,145 „ „
= 98,29 % Dextrose.

Optisches Verhalten:

Die beobachtete Ablenkung im S.-V.-Sch.'schen Apparat betrug 41,8°; daraus berechnet αj nach der Formel:

$$\alpha j = \frac{\alpha \times 0{,}384 \times 100}{l\varrho}$$

αj spec. Drehung = 72,23.

I. Versuch No. 25B.

250 Ccm. noch 4 Stunden weiter gekocht, dann die Lösung auf 500 Ccm. verdünnt.

Spec. Gewicht:

Spec. Gew. der sauren Lösung 1,0245
Ab für 0,45 % H_2SO_4 0,0029
1,0216
Spec. Gew. der unverdünnten Lösung 1,0432.

Reductionsvermögen:

49,894 Ccm. zu 500 Ccm. verdünnt etc.
25 Ccm. = 255 Mgrm. Cu_2 = 131,9 Mgrm. Zucker oder
49,894 Ccm. verdünnter Lösung enth. 2,638 Grm. Zucker.
50 „ „ „ „ 2,645 „ „
500 Ccm. der unverd. Lösung = 26,45 × 2 = 52,90 Grm. Zucker
= 105,82 % Dextrose.

Optisches Verhalten.

Die Ablenkung im 200 Mm.-Rohr des S.-V.-Sch.'schen Apparates betrug im Mittel = 35,3°; daraus $\alpha j = 61°$.

Bestimmung der Trockensubstanz.

Diese mit der neutralen Lösung zur Controle des spec. Gewichts ausgeführt ergab:
10 Ccm. d. verd. Lösg. = 10,1855 Grm. gaben 0,5585 Grm. Trockensubst.
10 „ „ „ „ = 10,2000 „ „ 0,5540 „ „
1,1125
= 111,25 % Trockensubstanz.

II. Versuch No. 26.

32,68 Grm. lufttr. Kartoffelstärke entsprechen 25,00 Grm. reiner wasserfr. Stärke mit 180 Ccm. Wasser und 20 Ccm. 25proc. Salzsäure 2,75 Stunden gekocht, dann die Lösung auf 250 Ccm. verdünnt.

Spec. Gewicht:

Spec. Gew. der sauren Lösung bei 17,5° = 1,05213
Ab für 2 % HCl = 0,0100
1,04213

Reductionsvermögen:

50 Ccm. zu 1000 Ccm. verdünnt und nach Allihn's Methode behandelt.

25 Ccm. gaben 260 Mgrm. Cu_2 = 134,6 Mgrm. Zucker,
1000 Ccm. = 2,692 Grm. Zucker,
somit enthalten 250 Ccm. der unverdünnten Lösung
= 26,92 Grm. Zucker
= 107,68 % Dextrose.

Optisches Verhalten:

Beobachtete Ablenkung im S.-V.-Sch.'schen Apparat = + 34°.
Spec. Drehung $\alpha j = 58{,}75$.

III. Versuch No. 27.

32,68 Grm. lufttr. Kartoffelstärke + 180 Ccm. Wasser + 20 Ccm. HCl von 25 % Gehalt nach 2stünd. Kochen auf 250 Ccm. verdünnt.

Spec. Gewicht:

Spec. Gew. der sauren Lösung = 1,05207
Ab für 2 % HCl = 1,0100
1,04207

Reductionsvermögen:

nicht ermittelt.

Optisches Verhalten:

Beobachtete Ablenkung im S.-V.-Sch.'schen Apparat bei 200 Mm. Rohrlänge = 35,8°.
Spec. Drehung $\alpha j = 61{,}96$.

III. Versuch No. 27B.

Die Lösung von A noch $^3/_4$ Stunden weiter gekocht.

Spec. Gewicht:

Spec. Gew. der sauren Lösung bei 17,5° = 1,05206
Ab für 2 % HCl = 0,0100
1,04206

Reductionsvermögen:

50 Ccm. zu 1000 Ccm. verdünnt; davon gaben 25 Ccm. 258 Mgrm. Cu_2 = 133,5 Mgrm. Zucker oder 5,340 Grm. Zucker in 1000 Ccm.
50 Ccm. : 5,340 = 250 : x = 26,70 Grm.
= 106,8 % Dextrose.

Optisches Verhalten:

Beobachtete Ablenkung im S.-V.-Sch.'schen Apparat bei 200 Mm. Röhrenlänge = 33,8°.
Spec. Drehung $\alpha j = 58{,}4°$.

IV. Versuch No. 28A.

32,68 Grm. lufttr. Kartoffelstärke, entsprechend 25 Grm. reiner wasserfr. Stärke, mit 180 Ccm. Wasser und 20 Ccm. Salzsäure (von 25 % Gehalt) $2^3/_4$ Stunden gekocht, dann auf 250 Ccm. gebracht.

Spec. Gewicht:

Spec. Gewicht der sauren Lösung bei 17,5° = 1,05237
Ab für 2 % HCl = 0,0100
1,04237

Reductionsvermögen:

nicht bestimmt.

Optisches Verhalten:

Beobachtete Ablenkung im S.-V.-Sch.'schen Apparat bei 200 Mm. Röhrenlänge = 35°,
daraus $\alpha j = 60{,}48$.

IV. Versuch No. 28B.

Die Lösung von A noch ¾ Stunden gekocht.

Spec. Gewicht:

Spec. Gew. der sauren Lösung bei 17,5° = 1,0524
Ab für 2 % HCl = 0,010
1,0424

Reductionsvermögen:

nicht bestimmt.

Optisches Verhalten:

Beobachtete Ablenkung im 200 Mm.-Rohr des S.-V.-Sch.'schen Apparates = 34°;
daraus spec. Drehung $\alpha j = 58{,}76$.

Die Uebersicht über das Resultat der vorliegenden Versuche lässt sich leicht durch Aneinanderreihung der gewonnenen Daten erhalten. Die Reductionsversuche habe ich nur deshalb aufgeführt, um nochmals durch den Erfolg zu beweisen, dass unter den obwaltenden Verhältnissen der Zucker durch die verdünnten Säuren theilweise in andere Substanzen verwandelt wird, deren spec. Gew. und optisches Verhalten mit denen der Dextrose wahrscheinlich identisch sind.

Zusammenstellung der in den vorliegenden Versuchen erhaltenen specifischen Gewichte und Ableitung der bei der Verzuckerung entstandenen Dextrosemenge.

No. I. Versuch 25 A gef. = 1,04260
„ I. „ 25 B „ = 1,04320
„ II. „ 26 „ = 1,04213

No. III. Versuch 27A gef. = 1,04207
„ III. „ 27B „ = 1,04206
„ IV. „ 28A „ = 1,04237
„ IV. „ 28B „ = 1,04240
im Mittel spec. Gew. bei 17,5° = 1,04240.

Nach der im Repertorium für analyt. Chemie I, S. 130 mitgetheilten Tabelle ist das spec. Gewicht einer 11proc. Dextroselösung bei 17,5° 1,0420, und demnach ist bei der Verzuckerung von 10 Grm. reiner wasserfreier Kartoffelstärke genau diejenige Quantität von Umwandlungsprodukten auch durch das spec. Gewicht ermittelt, welche gemäss der Formel $C_6H_{10}O_5$ gebildet werden muss, nämlich 111,11 Grm.

Die Resultate, welche aus dem optischen Verhalten abzuleiten sind.

Die specifische Drehung der durch Verzuckerung jeweilig erhaltenen Lösung ist, da die Beobachtungen mit einem Soleil-Ventzke-Scheibler'schen Apparat des hiesigen chem. technischen Laboratoriums ausgeführt waren, in derselben Weise ausgerechnet, wie dieses bei der Feststellung des Drehungswinkels für 10proc. Lösungen reiner Dextrose geschah (s. Repert. f. anal. Chemie I, S. 314).

Aus den abgelesenen Schlusswinkeln resultirte in den verschiedenen Versuchen folgende spec. Drehung für das Umwandlungsprodukt:

No. I. Versuch 25B αj = 61°
„ II. „ 26B αj = 58,76°
„ III. „ 27B αj = 58,4°
„ IV. „ 28B αj = 58,76°

Da nun die spec. Drehung reiner Dextroselösungen zu $\alpha j = 58{,}68°$ ermittelt ist (a. a. O. S. 315), so folgt bei Ausschluss von Versuch 25B, welcher nicht ganz bis zu Ende geführt wurde, eine sehr gute Uebereinstimmung des Versuchs mit der theoretischen Voraussetzung. Diese Uebereinstimmung wird aber noch anschaulicher, wenn man einfach aus dem gefundenen Schlusswinkel die diesem entsprechende Zuckermenge berechnet.

Nach den im Repertorium S. 314 u. f. von mir ermit-

telten Werthen findet man die Ablenkung, welche 10 Grm. reiner wasserfreier Dextrose in einem Soleil-Ventzke-Scheibler'schen Apparate verursachen zu 30,57° im Mittel, Demnach sind:

für No. II. Vers. 26 34° S.-V.-Sch. = 11,12 Grm. Dextrose,
„ „ III. „ 27B 33,8° „ = 11,06 „ „
„ „ IV. „ 28B 34° „ = 11,12 „ „

d. h. durch das optische Verhalten wurden bei Versuch 26 111,2 %, bei Vers. 27 110,6 % und bei Vers. 28 111,2 % Dextrose von der verbrauchten Stärke gefunden.

Es ist somit erwiesen, und alle Thatsachen kommen dahin überein, dass die reine Kartoffelstärke nach der empirischen Formel $C_6H_{10}O_5$ oder $x(C_6H_{10}O_5)$ zusammengesetzt ist, und dass die von Naegeli seiner Zeit vorgeschlagene Zusammensetzung $C_{36}H_{62}O_{31}$ für diese Substanz verworfen werden muss. Ebenso kann unter den beiden von Tollens und Pfeiffer a. a. O. angegebenen Formeln allenfalls nur diejenige, welche der Zusammensetzung $C_{24}H_{40}O_{20}$ entspricht, Anspruch auf Wahrscheinlichkeit machen.

Braunschweig, chem.-techn. Laboratorium d. Herzogl. techn. Hochschule, im April 1882.

Constitution des Isatogensäureäthers.

Diese Ueberschrift trägt ein kurzer Abschnitt aus der von Ad. Baeyer in den Berichten der Berliner chemischen Gesellschaft (1882, S. 775) kürzlich veröffentlichten Abhandlung: „Ueber die Verbindungen der Indigogruppe." Auf Seite 780, wo Baeyer über die chemische Constitution des Isatogensäureäthers Aufschluss zu geben verspricht, ist Folgendes zu lesen[1]):

[1]) Als ich jene Ueberschrift las, wurde meine Begierde, über die Constitution des Isatogensäureäthers Auskunft zu erhalten, im hohen Maasse angespannt. Desto grösser die Enttäuschung, als ich von dem, was die Ueberschrift verspricht, gar nichts fand.

„Schwache, gewöhnliche Reductionsmittel, selbst Schwe-
„felwasserstoff in wässriger Lösung, verwandeln den Isa-
„togensäureäther sofort in Indoxylsäureäther, und man
„kann aus dieser Reaction keinen Schluss auf die Natur
„des Isatogensäureäthers ziehen, da ein Sauerstoffatom
„gänzlich entfernt wird."

Letzter Satz involvirt die Meinung, man könne aus einer einzigen Reaction einen Schluss auf die **Natur** der betreffenden Verbindung ziehen. — Ich gestehe, das geht über mein Begriffsvermögen.

Baeyer knüpft in dem citirten Satze an die Wahrnehmung, dass der Isatogensäureäther unter dem Einflusse von Schwefelwasserstoff ein Sauerstoffatom abgiebt, die selbstverständliche Bemerkung, dass aus dieser Reaction kein Schluss auf die Natur jenes Aethers zu ziehen sei, und reiht daran im nächstfolgenden Satze, nachdem er mitgetheilt hat, dass Eisenvitriol demselben Aether zwei Atome Wasserstoff zuführt, den sonderbaren, unverständlichen Ausspruch:

„Hierdurch wird es nun möglich, die Formel des Isa-
„togensäureäthers in einen äusserst einfachen Zusammen-
„hang mit der des Indoxanthinsäureäthers zu bringen."

Das kann im Zusammenhange mit dem voraufgehenden Satze doch nichts Anderes heissen als:

Aus der Reaction, durch welche aus dem Isatogensäureäther ein Sauerstoffatom entfernt wird, kann man auf die Natur des Isatogensäureäthers keinen Schluss ziehen, wohl aber aus der Reaction, durch welche dem Isatogensäureäther zwei Atome Wasserstoff zugeführt werden.

Wenn ich wiederhole, „das geht über mein Begriffsvermögen", so verweise ich auf den vor 20 Jahren in der zweiten Auflage des chemischen Handwörterbuchs Bd. IV, S. 188 veröffentlichten, von mir verfassten Artikel: „*Constitution, chemische*", speciell auf den S. 191 sich findenden Satz, den ich noch heute im ganzen Umfange aufrecht halte:

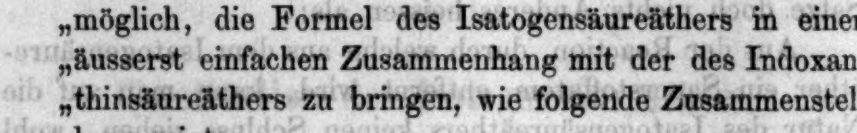
„Um zur Erkenntniss der näheren Bestandtheile der
„organischen Verbindungen zu gelangen, sind immer mög-
„lichst vielfältige Erfahrungen theils über ihre Bildungs-

„weisen, theils über ihre Zersetzungen zu sammeln; und „nachdem man sich hieraus eine bestimmte Ansicht gebildet „hat, ist mit Umsicht zu prüfen, ob diese Vorstellung in „allen Consequenzen sich bewährt, und ob sie auch auf ver„wandte ähnliche Fälle anwendbar ist. ....“

„Welche Rolle die einzelnen Bestandtheile der organi„schen chemischen Verbindungen in denselben spielen, und „welchen relativen Werth sie einander gegenüber haben, „lässt sich nicht immer blos aus dem chemischen Verhalten „und ihren Bildungsweisen erkennen; es bedarf dazu ausser„dem noch der sorgfältigen Vergleichung mit den einfacher „constituirten unorganischen Verbindungen, als deren Ab„kömmlinge sie aufzufassen sind.“

Die modernen Strukturchemiker machen es sich leichter, und Baeyer hat es schon dahin gebracht, durch einen einzigen kleinen Versuch sich von der Natur des Isatogensäureäthers Kenntniss zu verschaffen:

„Erwärmt man“, fährt derselbe fort (s. oben), „eine wäss„rige Lösung des Isatogensäureäthers mit Eisenchlorür „oder Eisenvitriol, so wird Indoxanthinsäureäther gebildet, „welcher durch die Ueberführung in die blaue Säure „nachgewiesen werden konnte. Hierdurch wird es nun „möglich, die Formel des Isatogensäureäthers in einen „äusserst einfachen Zusammenhang mit der des Indoxan„thinsäureäthers zu bringen, wie folgende Zusammenstel„lung zeigt:



Isatogensäureäther — Indoxanthinsäureäther.

Dieser Satz ist lehrreich für den, welcher wissen will, wie Baeyer es anfängt, die chemische Constitution einer von ihm bearbeiteten Verbindung zu erforschen, und welcher nicht glauben mag, dass Baeyer an sich, als Chemiker, die allerbescheidensten Ansprüche macht, dass er sich durch ein Minimum seiner Experimentirkunst befriedigt fühlt.

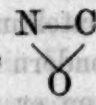
Wie nach Baeyer's früheren Leistungen zu erwarten stand, sind es auch hier nicht klare Vorstellungen, nicht chemische Begriffe, welche ihn leiten, sondern wieder nur Formeln, richtiger: Formelbilder, mit denen er mechanisch hantirt. Ihm genügt ein kleines Experiment, ein vereinzelter Versuch zur vermeintlichen Ermittelung der chemischen Constitution einer complicirt zusammengesetzten Verbindung, von deren Zusammensetzungsweise wir in Wirklichkeit und trotz Baeyer's Versicherung, über ihre Natur Aufschluss gewonnen zu haben, bis heute Nichts wissen.

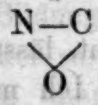
Nein, so leicht, wie Baeyer vermeint, lässt die Natur uns ihre Geheimnisse nicht ablauschen. Ich möchte nicht forschender Chemiker sein, es würde mich langweilen, das sein zu sollen, wenn das zur Zeit höchste Ziel der Chemie, die Erforschung der Constitution ihrer Verbindungen so leicht, wie Baeyer zu meinen scheint, uns zugängig wäre.

Ich habe über 12 Jahre unermüdlichen Forschens und Suchens nach experimentellen Beweisen gebraucht, um die chemische Constitution einer der einfachst zusammengesetzten organischen Verbindungen, der Essigsäure, zu ermitteln, um meine Vorstellungen von ihrer Constitution, d. h. ihren näheren Bestandtheilen, den Functionen, welche diese darin haben, und von ihren Beziehungen zur Kohlensäure befestigen, sie als Methylcarbonsäure zu charakterisiren; Baeyer vermeint die Constitution, sogar die Natur einer sehr complicirt zusammengesetzten Verbindung, des Isatogensäureäthers, durch den erwähnten einen Versuch im Handumdrehen ermittelt zu haben.

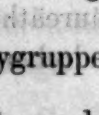
Anstatt aber mit klaren Worten zu sagen, wie er sich den Isatogensäureäther constituirt denkt (das vermag er nicht), lässt er uns nur ein (wie ich es unlängst an einer anderen Stelle genannt habe) Formel-Gaukelspiel sehen, und blendet damit junge wie ältere Chemiker, deren Leistungsfähigkeit über das Spielen mit Formelbildern eben auch nicht hinausgeht.

Baeyer fährt fort, an jene beiden Formelbilder anknüpfend:

„Es wird hiernach in dem Isatogensäureäther eine „Gruppe  angenommen, welche sich von der Azoxy-„gruppe nur durch die Vertretung eines Stick-„stoffatoms durch ein Kohlenstoffatom unterscheidet, und „die ich deshalb „Carbazoxygruppe“ benennen will.“

Der Satz: „es wird hiernach in dem Isatogensäureäther eine Gruppe  angenommen“ klingt so, als sei es selbstverständlich, dass nunmehr die Chemiker mit ihm (Baeyer) in dem Isatogensäureäther jene sog. Gruppe annehmen. Er hat aber doch wohl bloss sagen wollen: „Ich nehme hiernach ... an“ etc.

Von dem bei den modernen Chemikern darum so beliebten Worte: Gruppe, weil man sich Alles dabei denken kann, und weil dasselbe geeignet ist, dem Schreiber die Wiedergabe unklarer Vorstellungen durch unklare Worte mit Bild zu erleichtern, verschmäht auch Baeyer nicht, hier unbeschränkten Gebrauch zu machen.

Ich bin ausser Stande, zu verstehen, was ich mir unter: Gruppe vorstellen soll, welche sich „von der sog. Azoxygruppe  nur durch die Vertretung eines Stickstoffatoms durch ein Kohlenstoffatom unterscheidet.“ [1]) Das Papier ist eine geduldige Substanz, und die darauf gemalten Formelbilder erheben auch keinen Widerspruch gegen Missbrauch, aber dem sie betrachtenden kritischen Auge will doch nicht einleuchten, dass hier der Stickstoff durch Kohlenstoff soll substituirt werden können, eben so wenig, wie etwa die folgerichtige Annahme der Existenz eines Stickoxyduls $\left.\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\right\rangle O$,

[1]) Der moderne Strukturchemiker hält Nichts für unmöglich; er schreckt auch vor den kühnsten Hypothesen nicht zurück!

in welchem beide Stickstoffatome durch Kohlenstoff ersetzt sind: $\left.\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\right\}O$, oder eines Cyans: CN.CN, welches auf gleiche Weise den Stickstoff durch Kohlenstoff substituirt enthält, von der Zusammensetzung: CC.CC!

„Bei der Bildung des Indoxanthinsäureäthers", sagt Baeyer weiter, „wird der Sauerstoff" (welcher? die Verbindung enthält vier Atome Sauerstoff) „durch den hinzu„tretenden Wasserstoff unter gleichzeitiger Bildung einer „Imido- und einer Hydroxylgruppe[1]) von dem Stickstoff „losgelöst."

Woher weiss das Baeyer so genau? Das will doch bewiesen sein! Die Wahrnehmung, dass der Isatogensäureäther, durch Einwirkung von Alkalien, Azobenzoësäure, der Indoxanthinsäureäther: Amidobenzoësäure liefert, ist ganz interessant, aber doch kein Beweis.

Die modernen Chemiker halten eben nicht viel von Beweisen, sie begnügen sich damit, Behauptungen auszusprechen, und verlangen, dass dieselben für Orakelsprüche gehalten werden.

Baeyer liefert durch diese neueste Mittheilung: „über die Verbindungen der Indigogruppe" auf's Neue den Beweis,

---

[1]) Wieder das Zauberwort: **„Gruppe"**! Warum nicht einfach: Imid und Hydroxyl? — Antwort: Das würde gegen die von Kekulé ausgegebene Geheim-Parole verstossen, welche ohngefähr lautet: ‚Radikale sind von mir in Gnaden zwar wieder angenommen, aber Ihr müsst thunlichst vermeiden, das Kind mit kurzem rechten Namen zu nennen. „Amidgruppe" erinnert weniger an die verhasste Radikaltheorie, welche wir leider nicht entbehren können, als das kurze, unzweideutige Wort: „Amid". Deshalb nenne auch Niemand das Formyl bei seinem rechten Namen, sondern man gebrauche lieber die weniger radikale, unbestimmtere Bezeichnung: **Aldehydrest.** — Ueberhaupt verdecke man den Mangel an klaren Vorstellungen und chemischen Begriffen geschickt durch möglichst unbestimmte vieldeutige Worte. Am wenigsten dürft Ihr das Radikal: HO, Hydroxyl nennen, welches Laurent und ich, im fatalen Vorurtheil befangen, einst unbesonnen verhöhnten. Das Wort: „Hydroxylgruppe" klingt unverfänglicher, auch unbestimmter!"

dass er ein guter Experimentator, im Uebrigen aber bloss Empiriker ist, und dass ihm zur wissenschaftlichen Bearbeitung und gar zur Lösung chemischer Fragen ganz der Sinn und die Begabung fehlen. In Kekulé's Schule gross geworden, vermag er, wie dieser, nicht klar chemisch zu denken, nur Formelbilder zu handhaben. —

Was Liebig einst von Laurent und dessen Formeln resp. Formelrecepten sagte, passt ganz auch auf Baeyer.

„Ich mache mich anheischig," sagt Liebig[1]), aus „irgend einer beliebigen Formel alle denkbaren organi„schen Verbindungen zu construiren, ohne gegen die Grund„sätze zu fehlen, welche Laurent für seine Theorie aufge„stellt hat, wenn er mir hier und da erlaubt, ein einzelnes „Wasserstoffatom oder zwei, wenn ich es für nöthig finde, „zuzusetzen[2]) oder hinwegzuschneiden."

„Die ganze Theorie des Herrn Laurent ist, wie man „sieht, ein willkürliches Spiel mit Begriffen und Formeln, „denen er eine Bedeutung beilegt, die sie nicht besitzen, sie „ist aus einer völligen Unwissenheit in den Prin„cipien einer wahren Naturforschung hervorge„gangen."

H. Kolbe.

---

[1]) Annalen der Chemie (Pharmacie) Bd. 25, S. 16 u. 18.

[2]) Baeyer besorgt das Zusetzen von zwei Wasserstoffatomen zu seinem Isatogensäureäther selbst, und zieht daraus jene wunderbare Folgerung.

Ueber die Bromadditionsprodukte der Crotonsäuren und der Methacrylsäure;

von

Dr. Carl Kolbe.

Die beiden sogenannten Crotonsäuren, die feste normale, und die flüssige Isocrotonsäure, sowie die isomere Methacrylsäure sind seit ihrer Entdeckung öfter Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen und namentlich in der letzten Zeit mehrfach auf ihr Verhalten gegen Halogenwasserstoff aufmerksam geprüft worden.

So haben zuerst Hemilian[1]) und bald darauf Alberti[2]) die beiden Crotonsäuren in dieser Beziehung untersucht, und später hat dann Engelhorn[3]) auch die Methacrylsäure einer näheren Betrachtung daraufhin unterzogen.

Alle jene Versuche, welche in der Hoffnung angestellt waren, Aufklärung über die Constitution der erwähnten Säuren zu erhalten, haben indessen kein vollkommen befriedigendes Resultat geliefert. Zwar weiss man, dass die Crotonsäuren zur normalen Buttersäure, die Methacrylsäure zur Isobuttersäure in nächster Beziehung stehen, aber ob die für die Crotonsäuren aufgestellten Formeln den richtigen Ausdruck für ihre Constitution bieten, ist doch wohl immer noch eine offene Frage, und ebenso lassen sich die bisher bezüglich der Methacrylsäure beobachteten Thatsachen, namentlich die Bildung von β-Bromisobuttersäure durch Einverleibung der Elemente von Bromwasserstoff, sowohl durch die von Frankland, als durch die von Fittig aufgestellte Ansicht erklären.

Frankland[4]), welcher die Methacrylsäure aus Oxyisobuttersäure durch Entziehung von Wasser erhalten hatte,

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **174**, 322.
[2]) Ber. Berl. chem. Ges. **1876**, S. 1194.
[3]) Ann. Chem. Pharm. **200**, 65.
[4]) Das. **136**, 12.

fasste dieselbe als α-Methylacrylsäure auf und gab dieser Vorstellung folgenden symbolischen Ausdruck:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C\text{-}COOH. \\ || \\ CH_2 \end{array}$$

Das chemische Verhalten der Methacrylsäure lässt jedoch noch eine andere Deutung ihrer Constitution zu. Ihre Neigung, sich zu polymerisiren, ihr leichter und glatter Uebergang in Isobuttersäure, wodurch sie sich so wesentlich von den beiden isomeren Crotonsäuren unterscheidet, sowie endlich ihre Bildung aus Citrabrombrenzweinsäure machten es wahrscheinlich, dass, wie in der Citraconsäure, so auch in der Methacrylsäure ein Kohlenstoffatom zweiwerthig fungire, dass dasselbe zwei freie Valenzen habe, welche Vorstellung Fittig[1]) durch die Formel

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH\text{-}COOH \\ | \\ =CH \end{array}$$

zur Anschauung brachte.

Da es nicht möglich war, mit den bisher gesammelten Erfahrungen die eine oder die andere Ansicht zu begründen, so unternahm ich es, auf Veranlassung des Herrn Prof. Fittig, das Verhalten der Methacrylsäure gegen Brom, und die Eigenschaften der durch Vereinigung beider entstehenden Dibromisobuttersäure zu studiren, in der Hoffnung, vielleicht Thatsachen herbeizuschaffen, welche es ermöglichten, einen Einblick in die Constitution der Methacrylsäure zu erzielen.

Im Anschluss daran habe ich noch die Untersuchung der aus den Crotonsäuren durch Addition von Brom resultirenden Dibrombuttersäuren übernommen, um die bisher nur sehr spärlichen Notizen hierüber zu ergänzen.

Darstellung der Methacrylsäure.

Nach den Versuchen von Engelhorn[2]) verwandelt sich die Bromisobuttersäure durch Behandeln mit Barythydrat

[1]) Ann. Chem. Pharm. **188**, 103.
[2]) Das. **200**, 68.

nicht vollständig in Oxyisobuttersäure, sondern sie erleidet dabei theilweise eine Spaltung in Bromwasserstoffsäure und Methacrylsäure. Da nicht weniger als 38 pCt. der Bromisobuttersäure eine derartige Spaltung erleiden sollen, so schien jenes Verhalten ein geeignetes Verfahren an die Hand zu geben, grössere Mengen von Methacrylsäure darzustellen. Zu dem Zwecke wurde Bromisobuttersäure, erhalten durch Erhitzen äquivalenter Mengen von Isobuttersäure und Brom in zugeschmolzenen Röhren, in einem geräumigen Kolben mit Barythydrat in grossem Ueberschusse gekocht, nach Beendigung der Reaction die gebildete Methacrylsäure durch Salzsäure frei gemacht, und die Flüssigkeit der Destillation unterworfen. Dieselbe wurde unter jeweiliger Ersetzung des verdampften Wassers so lange fortgesetzt, bis keine Säure mehr überging, das Destillat darauf mit kohlensaurem Kalk neutralisirt, und das Kalksalz zur Trockne verdampft. Die erhaltene Menge desselben war aber ganz ausserordentlich gering, und auch bei weiteren Versuchen, die Methacrylsäure auf diese Weise darzustellen, konnte niemals, trotz der grössten Vorsicht, eine bessere Ausbeute erreicht werden. Die Ursache dieses negativen Ergebnisses wurde bald erkannt in dem Auftreten einer festen, weissen, amorphen Substanz, welche sich in dem Destillationsgefäss abschied, sobald Salzsäure, wenn auch noch so verdünnte, zugesetzt wurde, um die Säure aus dem Barytsalze frei zu machen. Diese amorphe Masse erwies sich als das Polymerisirungsprodukt der Methacrylsäure, welches schon früher von Prehn[1]) aufgefunden und von Engelhorn[2]) näher untersucht worden ist. Nach deren Angaben besitzt die Methacrylsäure die Eigenschaft, sich zu polymerisiren, in hohem Grade. Für sich allein stehen gelassen, erleidet sie jene Umwandlung erst nach längerer Zeit, in Gegenwart von concentrirter Salzsäure jedoch erstarrt sie sehr schnell zur festen amorphen Substanz. Da ich bei allen Versuchen die Anwendung concentrirter Säure vermieden habe, so bleibt die Annahme nicht ausgeschlossen,

[1]) Ann. Chem. Pharm. **188**, 42.
[2]) Das. **200**, 70.

dass schon während der Bildung des methacrylsauren Baryts aus der Bromisobuttersäure sich das Salz der polymerisirten Säure bildet. Dass in der That nicht nur die freie Säure, sondern auch ihre Salze die Fähigkeit besitzen, sich zu polymerisiren, zeigt das Verhalten des Kalksalzes, welches, frisch bereitet, beim Ansäuern die ganze Methacrylsäure als Oel abgab, dagegen nach etwa zweimonatlichem Stehen nur noch ungefähr die Hälfte lieferte, während der andere Theil sich in fester Form abschied.

Nach mehreren vergeblichen Versuchen, auf diese Weise Methacrylsäure zu erhalten, wurde ein anderer Weg zu ihrer Darstellung eingeschlagen. Am besten eignet sich dazu das Verfahren von Fittig und Prehn[1]), welches auf der Eigenschaft der Citrabrombrenzweinsäure beruht, durch Behandeln mit Alkalien unter Abspaltung von Bromwasserstoffsäure und Kohlensäure in Methacrylsäure überzugehen. Das zur Darstellung von Citrabrombrenzweinsäure verwandte Citraconsäureanhydrid wurde nach der Angabe von Fittig bereitet und darauf mit dem $1^1/_2$—2fachen Volumen bei 0^0 gesättigter Bromwasserstoffsäure übergossen. Schon nach wenigen Tagen erstarrte die Lösung zu einer Masse von harten, glänzenden Krystallen der Citrabrombrenzweinsäure, welche nach dem Absaugen direct auf Methacrylsäure verarbeitet wurde. Um diese zu erhalten, braucht man die Citrabrombrenzweinsäure nur kurze Zeit mit überschüssigem kohlensauren Natron aufzukochen und darauf die Flüssigkeit, nach Zusatz von Salzsäure, so lange zu destilliren, bis das Uebergehende nicht mehr sauer reagirt. Das Destillat wurde mit kohlensaurem Kalk neutralisirt, das Kalksalz zur Trockne verdampft und in einem engen langen Reagensglas mit mässig concentrirter Salzsäure (gleiche Volume Wasser und Säure) übergossen. Die Methacrylsäure schied sich vollständig als leichtes Oel auf der Oberfläche der Flüssigkeit ab, von welcher sie schnell abgehoben und direct zur Bereitung der Dibromisobuttersäure verwandt wurde.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 188, 42.

Darstellung der Dibromisobuttersäure.

Zu einer in einem Kölbchen abgewogenen und in Schwefelkohlenstoff gelösten Menge von Methacrylsäure wurde nach und nach unter häufigem Umschütteln und guter Abkühlung die berechnete Menge von Brom, welches gleichfalls in Schwefelkohlenstoff gelöst war, zugetröpfelt. Im Anfang verschwand die Farbe des Broms sofort, später langsamer, und zuletzt entfärbte sich die Flüssigkeit gar nicht mehr. Bromwasserstoff trat nicht, oder nur in ganz verschwindender Menge auf. Nach 24stündigem Stehen in einem verschlossenen Gefäss wurde dessen Inhalt in eine offene niedrige Schale gegossen und der freiwilligen Verdunstung überlassen. Dabei schied sich das Dibromid in grossen langen Prismen aus, welche, aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt, bei 48° schmolzen. Von der Reinheit der erhaltenen Verbindung überzeugten mich folgende Brombestimmungen:

I. 0,2384 Grm. Säure gaben 0,3673 Grm. AgBr.
II. 0,2814 „ „ „ 0,4295 „ „

	Berechnet.		Gefunden. I.	II.
C_4	48	19,51	—	—
H_6	6	2,44	—	—
O_2	32	13,00	—	—
Br_2	160	65,04	65,56	64,92
	246	99,99		

Verhalten der Dibromisobuttersäure gegen Wasser.

Zur Zersetzung des Dibromids wurde 1 Theil desselben mit 10 Thln. Wasser in einem Kolben übergossen und, da in der Kälte keine Einwirkung stattfand, am Rückflusskühler erhitzt. Beim Sieden der Flüssigkeit trat unter heftiger Kohlensäureentwickelung eine Zersetzung der Säure ein, und zugleich machte sich ein eigenthümlicher, an Aldehyd erinnernder Geruch bemerkbar. Die anfänglich gehegte Vermuthung, dass sich ungesättigte Kohlenwasserstoffe gebildet haben könnten, erwies sich bald als irrthümlich, denn

Brom, durch welches das Gas geleitet worden war, löste sich hernach vollständig in Natronlauge auf, und auch in ammoniakalischer Silberlösung bewirkte das Gas keine Fällung. Da der am Ende des Kühlapparates auftretende Geruch indess befürchten liess, dass die heftig entweichende Kohlensäure flüchtige Substanzen mit sich fortreissen könnte, so wurde bei späteren Versuchen zur Vermeidung jeglichen Verlustes am Ende des Kühlers ein mit Wasser gefüllter Liebig'scher Kaliapparat angebracht.

Als mit dem Aufhören der Kohlensäureentwickelung die Reaction ihr Ende erreicht hatte, wurde mit dem Kochen aufgehört. Die Flüssigkeit, welche ganz farblos geblieben war, und in der sich reichliche Mengen von Bromwasserstoffsäure nachweisen liessen, hatte einen durchdringenden, erstickenden Geruch angenommen, welcher an den charakteristischen Geruch des Propionylaldehyds erinnerte.

Zur Untersuchung der Zersetzungsprodukte wurde, nach Vereinigung des Inhalts des Kaliapparates mit demjenigen des Kolbens, zunächst ein kleiner Theil, ungefähr 15 Ccm. von der Lösung abdestillirt und das saure Destillat mit Soda neutralisirt, darauf das Ganze nochmals destillirt, bis ungefähr die Hälfte übergegangen war, und dann das Uebergegangene mit geglühter Potasche übersättigt. Dabei schied sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit ein Oel ab, welches abgehoben und über Chlorcalcium getrocknet wurde. Die Quantität desselben war aber so gering, dass sie zur weiteren Untersuchung nicht ausreichte. Ich werde weiter unten auf diesen Körper, welcher auf andere Weise in etwas grösserer Menge entsteht, zurückkommen.

Da sich herausgestellt hatte, dass bei der Reaction eine mit Wasserdämpfen flüchtige Säure entstanden war, so wurde die nach dem Abdestilliren des eben erwähnten Oels zurückgebliebene Flüssigkeitsmenge weiter der Destillation unterworfen, bis das Uebergehende nicht mehr sauer reagirte. Das aus dem Destillate mittelst kohlensauren Kalks dargestellte Kalksalz krystallisirte nach dem Eindampfen beim Erkalten in feinen, zu Warzen vereinigten Nadeln, welche in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem viel leichter löslich waren.

Dasselbe Verhalten zeigte auch die freie Säure. In wenig heissem Wasser aufgelöst, krystallisirte sie daraus in langen weissen Nadeln, welche bei 63° schmolzen. Eine Prüfung auf Brom ergab die Anwesenheit desselben, und so konnte es, da alle Eigenschaften der Säure dafür sprachen, nicht zweifelhaft sein, dass sie mit der aus Citra- und Mesadibrombrenzweinsäure entstehenden Brommethacrylsäure identisch sei. Nach den Untersuchungen von Fittig und Krusemark[1]) erhält man jedoch bei der Zersetzung der Mesadibrombrenzweinsäure zwei isomere Brommethacrylsäuren, welche sich nur wenig durch ihren Schmelzpunkt, wohl aber durch die verschiedene eigene Löslichkeit, sowie auch namentlich durch die der Kalksalze unterscheiden. Zudem krystallisirt das Salz der schwerer löslichen Säure mit 3 Molekülen Wasser, während das andere deren nur 2 enthält.

Die ausserordentlich geringe Menge von Brommethacrylsäure, welche ich aus der Dibrombuttersäure erhalten hatte, machte ein näheres Eingehen auf dieselbe nicht möglich. Um aber wenigstens zu untersuchen, welche von den beiden isomeren Säuren sich gebildet hatte, so wurde das Kalksalz dargestellt und davon eine Wasser- und Kalkbestimmung gemacht.

0,1308 Grm. des lufttrocknen Salzes verloren bei 100° 0,0170 Grm. Wasser und gaben 0,0417 Grm. SO_4Ca.

	Berechnet.		Gefunden.
C_8	96	22,75	—
H_8	8	1,89	—
Br_2	160	37,91	—
O_4	64	15,16	—
Ca	40	9,48	9,32
$3H_2O$	54	12,79	12,99
	422	99,98	

Aus diesen Zahlen erhellt, dass das analysirte Kalksalz dasjenige der gewöhnlichen Brommethacrylsäure ist, deren Entstehung aus der Dibromisobuttersäure sich aus folgender Gleichung ergiebt:

[1]) Ann. Chem. Pharm. **206**, 1.

$$C_3H_5Br_2COOH = C_3H_4BrCOOH + HBr.$$

Zur Untersuchung der etwa entstandenen nicht flüchtigen Verbindungen wurde die Flüssigkeit, welche nach dem Abdestilliren der Brommethacrylsäure zurückgeblieben war, auf ein kleines Volum eingedampft und dann mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten desselben hinterblieb in ziemlich beträchtlicher Menge eine gut krystallisirende Säure, welche sich nicht in Schwefelkohlenstoff noch in Chloroform, wohl aber in heissem Benzol auflöste, woraus sie beim Erkalten in feinen, zu Gruppen vereinigten weissen Nadeln anschoss. Der Schmelzpunkt dieser als bromhaltig befundenen Säure lag bei 100°—101°. Die Elementaranalyse und Brombestimmungen ergaben Zahlen, welche auf eine Säure von der Zusammensetzung $C_4H_7O_3Br$ genau passten.

I. 0,2545 Grm. Säure gaben 0,2524 Grm. CO_2 u. 0,0991 Grm. H_2O.
II. 0,2742 „ „ „ 0,2743 „ „ „ 0,100 „ „
III. 0,1821 Grm. Substanz gaben 0,1784 Grm. CO_2 und 0,0632 Grm. H_2O.
IV. 0,2527 Grm. Säure lieferten 0,2552 Grm. AgBr.
V. 0,2611 „ „ „ 0,2675 „ „

	Berechnet für $C_4H_7O_3Br$.		Gefunden.				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C_4	48	26,23	27,03	27,24	26,30	—	—
H_7	7	3,82	4,32	4,04	3,84	—	—
Br	80	43,72	—	—	—	42,97	43,58
O_3	48	26,23	—	—	—	—	—
	183	100,00					

Analyse I, II und IV waren mit einer Substanz angestellt, welcher noch eine ganz geringe Menge einer Verunreinigung anhaftete, die erst nach vielfachem Umkrystallisiren ganz entfernt werden konnte, und die auch anfänglich einen etwas niedriger liegenden Schmelzpunkt beobachten liess.

Ich komme auf diese Verunreinigung weiter unten (S. 381) zurück.

Wie man sieht, entsprechen die gefundenen Zahlen genau einer Säure von der Zusammensetzung der Bromoxybuttersäure, welche aus der Dibromisobuttersäure durch Austausch des einen Bromatoms gegen Hydroxyl entstanden ist.

$$C_3H_5Br_2COOH + H_2O = C_3H_5(OH)BrCOOH + HBr.$$

Versuche, Salze dieser Säure darzustellen, scheiterten daran, dass sie in Berührung mit Basen, schon bei gelindem Erwärmen, sich sofort unter Bildung von Brommetall zersetzt. Viel beständiger ist sie gegen Wasser. Erst nach längerem Kochen findet, wie an der Bildung von Bromwasserstoffsäure zu bemerken, eine allmähliche, aber nie vollständige Zersetzung statt.

Um zu erfahren, in welcher Richtung diese verlaufe, welche Körper dabei entstehen, namentlich auch, um zu untersuchen, ob die Bromoxysäure nur ein intermediäres Produkt bei der Entstehung des flüchtigen neutralen Körpers und der Brommethacrylsäure sei, wurde ein Theil der erhaltenen Säure, gerade so wie die Dibromisobuttersäure, am Rückflusskühler mit vorgelegtem Kaliapparat längere Zeit mit Wasser gekocht. Nach achtstündiger Dauer wurde das Kochen unterbrochen und ein kleiner Theil der Flüssigkeit abdestillirt. Auf Zusatz von entwässertem kohlensauren Kali zum Destillat schied sich keine Spur des neutralen Körpers ab, und eben so wenig hatte sich, wie die vollkommen neutrale Reaction des Destillates ergab, Brommethacrylsäure gebildet. Der eingeengte Rückstand gab, mit Aether ausgezogen, an diesen den grössten Theil der angewandten Säure wieder ab, jedoch war derselbe in noch höherem Grade als vorher durch eine schmierige schwarze Substanz verunreinigt.

Wenn durch diesen Versuch nun auch erwiesen ist, dass die Bromoxyisobuttersäure unabhängig von den beiden anderen Körpern, dem neutralen Oel und der Brommethacrylsäure, sich aus der Dibromisobuttersäure bildet, und für das Entstehen derselben ohne Bedeutung ist, so konnte andererseits doch nicht mit Bestimmtheit festgestellt werden, in welcher Weise die Zersetzung, welche, nach dem Auftreten ziemlicher Mengen von Bromwasserstoffsäure zu urtheilen, doch eingetreten sein musste, verlaufen war. Analoge Verhältnisse, welchen wir später bei der aus Crotonsäure entstehenden Dibrombuttersäure begegnen werden, machen es wahrscheinlich, dass die Bromoxybuttersäure nur ein Zwischenprodukt bei der Bildung einer Dioxybuttersäure ist, und dass die Verunreinigung, welche der Bromoxysäure so hartnäckig anhaftet, auf

eine Beimengung von Dioxybuttersäure zurückgeführt werden muss.

Reduction der Bromoxyisobuttersäure durch nascirenden Wasserstoff.

Zur Untersuchung des Verhaltens der Bromoxyisobuttersäure gegen nascirenden Wasserstoff wurde sie in einer Flasche mit viel Wasser gelöst, und nach und nach unter guter Abkühlung ein grosser Ueberschuss von Natriumamalgam eingetragen. Von Zeit zu Zeit wurde mit Schwefelsäure neutralisirt, um die Einwirkung der entstehenden Natronlauge zu verhindern. Als die Wasserstoffentwickelung völlig aufgehört hatte, wurde die Flüssigkeit vom Quecksilber abfiltrirt, mit Schwefelsäure übersättigt und auf ein kleines Volum eingedampft. Dieselbe gab an Aether eine in weissen Prismen krystallisirende Säure ab, welche nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Aether bei 78°—79° schmolz, und ganz die Eigenschaften der bekannten Oxyisobuttersäure hatte.

Eine Verbrennung lieferte folgende Zahlen:

0,2374 Grm. Subst. gaben 0,3998 Grm. CO_2 u. 0,1676 Grm. H_2O.

	Berechnet.		Gefunden.
C_4	48	46,15	45,91
H_8	8	7,69	7,83
O_3	48	46,15	—
	104	99,99	

Um die Identität mit der Oxyisobuttersäure zu beweisen, wurde ihr Zinksalz dargestellt. Dasselbe war in kaltem Wasser schwer löslich und krystallisirte mit 2 Molekülen Wasser in kleinen perlmutterglänzenden Blättchen vollkommen in Uebereinstimmung mit den Angaben über die Eigenschaften des oxyisobuttersauren Zinks, so dass also die Entstehung der Oxyisobuttersäure durch Reduction der Bromoxyisobuttersäure ausser Zweifel ist.

0,3446 Grm. des Zinksalzes verloren bei 100° getrocknet 0,0408 Grm. H_2O und gaben 0,0915 Grm. ZnO.

	Berechnet.		Gefunden.
O_8	96	31,27	—
H_{14}	14	4,56	—
O_6	96	31,27	—
Zn	65	21,17	21,21
$2H_2O$	36	11,72	11,83
	307	99,99	

Zersetzung der Dibromisobuttersäure durch kohlensaures Natron.

Zur Untersuchung des Verhaltens der Dibromisobuttersäure gegen Soda wurde ein Theil der Säure mit 10 Thln. Wasser in einem Kolben übergossen und darauf die berechnete Menge ganz reiner, entwässerter Soda zugesetzt, so dass auf 2 Mol. Säure 3 Mol. kohlensaures Natron kamen. Nach Aufhören der Kohlensäureentwickelung wurde der Kolben mit einem Rückflusskühler verbunden, an welchem, wie bei der Zersetzung durch Wasser, wiederum ein mit Wasser gefüllter Kaliapparat angebracht war, um Verluste an flüchtigen Verbindungen zu vermeiden. Durch Erwärmen der Flüssigkeit im Wasserbade trat bei ungefähr 80° eine zweite heftige Gasentwickelung ein, welche erst nach Verlauf mehrerer Stunden aufhörte. Besondere Versuche ergaben auch hier, dass das entweichende Gas nur Kohlensäure war und keine Kohlenwasserstoffe beigemengt enhielt.

Nach Beendigung der Reaction und Vereinigung des Inhalts des vorgelegten Kaliapparates mit dem des Kolbens wurden genau so wie vorher etwa 15 Ccm. der Flüssigkeit abdestillirt, und diese, welche wiederum den erstickenden Geruch nach Propionylaldehyd besass, mit geglühter Potasche versetzt. Dabei schied sich eine ziemliche Menge einer Oelschicht auf der Oberfläche des Wassers ab, welche abgehoben, über Chlorcalcium getrocknet und mit der früher erhaltenen geringen Menge vereinigt wurde.

Schon in Berührung mit kohlensaurem Kali, und vollständig nach dem Trocknen, hatte die Substanz den Aldehydgeruch verloren, statt dessen den Geruch nach Aceton

angenommen. In der That zeigte sich bei der Destillation, dass die Hauptmenge aus Aceton und nicht aus dem isomeren Propionylaldehyd bestand. Zwar stellte sich das Thermometer zuerst einen Augenblick bei 48°, dem Siedepunkt des Propionylaldehyds, doch stieg es sehr rasch auf 58°, wo es bis gegen Ende constant stehen blieb; erst ganz zuletzt begann nochmals eine rasche Steigung der Quecksilbersäule bis über 120°.

Die bei 58° siedende Flüssigkeit wurde analysirt, wobei folgende Zahlen resultirten:

I. 0,1585 Grm. Subst. gaben 0,3504 Grm. CO_2 und 0,1588 Grm. H_2O.
II. 0,1393 „ „ „ 0,3087 „ „ „ 0,1388 „ „

	Berechnet.		Gefunden. I.	II.
C_3	36	62,07	60,31	60,44
H_6	6	10,34	11,10	11,05
O	16	27,58	—	—
	58	99,99		

Die Differenz der gefundenen und der berechneten Werthe rührt sehr wahrscheinlich noch von einer Spur Wasser her, welches trotz längeren Stehens der Flüssigkeit über Chlorcalcium nicht hat entfernt werden können. Wenn auch die Ergebnisse der Analysen nur annähernd auf die Zusammensetzung des Dimethylketons passen, so beweist doch der gefundene Siedepunkt, sowie die Eigenschaft des Körpers, sich mit saurem schwefligsauren Alkali sofort zu der bekannten krystallinischen Doppelverbindung zu vereinigen[1]), die Bildung des Acetons zur Genüge.

[1]) Durch diese Eigenschaft unterscheidet er sich von dem Propionylaldehyd, welches sich nach allen vorhandenen Angaben in saurem schwefligsauren Alkali nur auflösen soll, ohne Bildung eines krystallinischen Körpers. Dass indessen Propionylaldehyd, wenn auch nur in ganz geringer Menge, zu gleicher Zeit mit dem Aceton entstanden ist, geht hinlänglich aus dem unangenehmen, zu Thränen reizenden Geruch hervor, welcher anfänglich sich deutlich bemerkbar machte, aber nach Berührung der Flüssigkeit mit kohlensaurem Kali sofort verschwand. Durch die Potasche ist das Aldehyd wahrscheinlich in eine polymere Modification übergeführt worden; man wird wohl nicht fehl gehen, wenn man die bei der Destillation

Die Entstehung des Acetons erhellt aus folgender Gleichung:

$$C_3H_5Br_2COOH + H_2O = C_3H_6O + CO_2 + 2HBr.$$

Zur weiteren Untersuchung der bei der Zersetzung der Dibromisobuttersäure durch Soda etwa noch entstandenen Körper wurde die nach dem Abdestilliren des Acetons übrig gebliebene Flüssigkeit mit Salzsäure versetzt und destillirt. Mit den Wasserdämpfen ging auch jetzt wieder eine Säure über, aber in so verschwindender Menge, dass das aus ihr dargestellte Kalksalz nicht hinreichte, um eine Bestimmung davon zu machen. Doch darf man wohl annehmen, dass diese Säure dieselbe Brommethacrylsäure ist, welche bei der Zersetzung des Dibromids durch Wasser entsteht.

Nach vollständiger Entfernung der flüchtigen Säure wurde der Rückstand etwas eingedampft und mit Aether ausgezogen; es hinterblieb eine ölartige, zähflüssige Substanz, welche trotz mehrmaligen Behandelns mit Aether und selbst nach monatelangem Stehen über Schwefelsäure im Exsiccator nicht in fester Form erhalten werden konnte. Durch Behandeln mit Natriumamalgam erwies sie sich bromhaltig. In Schwefelkohlenstoff und Chloroform unlöslich, löste sie sich in heissem Benzol leicht auf, schied sich aber beim Abkühlen immer wieder in demselben zähen Zustande ab, und nur ein einziges Mal konnte zufälligerweise eine geringe Quantität in Krystallen erhalten werden, welche vollkommen denen der oben beschriebenen Bromoxybuttersäure glichen. Wahrscheinlich rührt der Mangel an Krystallisationsfähigkeit von einer grösseren Beimengung desselben Körpers her, dessen Gegenwart auch bei der durch Zersetzung des Dibromids mit Wasser erhaltenen Bromoxysäure zu bemerken war. Ob dieser Körper aber als eine Dioxyisobuttersäure aufgefasst werden kann, bleibt nur Vermuthung, da eine Isolirung desselben nicht möglich war.

---

des Acetons bei 120° übergehende Verbindung als ein derartiges Condensationsprodukt betrachtet. Ein näheres Studium derselben war bei deren geringer Menge unmöglich.

Wie sich aus den mitgetheilten Versuchen ergiebt, entstehen aus der Dibromisobuttersäure sowohl durch Behandeln mit Wasser, als mit Soda dieselben Produkte, nur hängt die Menge der sich bildenden Verbindungen davon ab, welches der beiden Zersetzungsmittel man anwendet. Denn während durch Kochen des Dibromids mit Wasser vorwiegend Bromoxybuttersäure entsteht, daneben noch Brommethacrylsäure und etwas Aceton nebst Propionylaldehyd, bildet sich Aceton in bedeutend grösserer Menge beim Behandeln des Dibromids mit kohlensaurem Natron, wogegen die Bromoxysäure etwas zurücktritt und die Brommethacrylsäure fast vollständig verschwindet.

Verhalten der Dibromisobuttersäure gegen Natronlauge.

Während das Dibromid gegen Wasser und Soda in der Kälte ziemlich beständig ist und erst beim Erwärmen eine Zersetzung erleidet, zeigt es gegen Natronlauge ein anderes Verhalten. Fügt man mässig concentrirte Natronlauge zu der Dibromisobuttersäure, so löst sich dieselbe unter Erwärmen darin auf. Um die Reaction zu vollenden, braucht man nur noch auf dem Wasserbade gelinde zu erwärmen. Dabei bemerkt man keine Gasentwickelung und eben so wenig den Geruch nach Aldehyd. Auf Zusatz von Salzsäure erstarrt plötzlich die ganze Masse breiartig. Ohne zu filtriren wurde darauf, nach Auflösen der Säure in viel Wasser, destillirt, und zwar unter zeitweiligem Ersetzen desselben so lange, bis das Uebergehende nicht mehr sauer reagirte. Die rückständige, mit Aether ausgeschüttelte Flüssigkeit gab an diesen nichts mehr ab. Ausser einer mit Wasserdämpfen flüchtigen Säure hatte sich demnach nichts weiter gebildet. Das saure Destillat wurde mit kohlensaurem Kalk neutralisirt. Das so erhaltene Kalksalz krystallisirt mit 3 Molekülen Wasser in den dem brommethacrylsauren Kalk eigenthümlichen, zu Warzen vereinigten Nadeln.

0,3140 Grm. des lufttrocknen Salzes verloren bei 100° 0,0404 Grm. Wasser und gaben 0,1017 Grm. SO_4Ca.

	Berechnet.		Gefunden.
Ca	=	9,48	9,52
$3\,H_2O$	=	12,79	12,86

Die freie Säure krystallisirte in weissen Nadeln. Sie schmolz bei 63° und eine Brombestimmung erwies ihre Identität mit der Brommethacrylsäure.

0,2504 Grm. Säure lieferten 0,2839 Grm. AgBr.

	Berechnet.		Gefunden.
Br	=	48,48	48,16

Besonders mit dem Kalksalz angestellte Versuche ergaben, dass die Säure vollständig einheitlich, und dass ihr keine Spur der leicht löslichen Isobrommethacrylsäure beigemengt war. Das aus den letzten Mutterlaugen erhaltene Kalksalz zeigte durchaus die nämliche Krystallisation, und auch die hieraus erhaltene Säure erwies sich mit der zuerst erhaltenen identisch.

Um mit Sicherheit festzustellen, dass Brommethacrylsäure in der That das einzige Zersetzungsprodukt ist, wurde ein quantitativer Versuch angestellt. 5 Grm. Dibromisobuttersäure wurden, wie angegeben, mit Natronlauge behandelt, die Flüssigkeit nach dem Ansäuern destillirt, bis keine Säure mehr überging, und die erhaltene Säure in's Kalksalz übergeführt. Eingedampft und bei 100° getrocknet betrug die Menge desselben 3,6 Grm. Nach der Berechnung hätten 5 Grm. Dibromid 3,74 Grm. brommethacrylsauren Kalk liefern müssen. Hieraus erhellt, dass Dibrombuttersäure, mit Natronlauge zersetzt, quantitativ unter Abspaltung von Bromwasserstoffsäure in Brommethacrylsäure übergeführt wird.

$$C_3H_5Br_2COOH + NaOH = C_3H_4BrCOOH + NaBr + H_2O.$$

Was nun die Frage betrifft, welche von den beiden für die Methacrylsäure aufgestellten Formeln den richtigsten Ausdruck für ihre Constitution bietet, so lässt sich eine Antwort leicht auf Grund der in vorstehender Untersuchung angeführten Thatsachen geben. Eine Methacrylsäure, welche nach der Formel

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH\text{-}COOH \\ | \\ =CH \end{array}$$

zusammengesetzt ist, wird mit Brom voraussichtlich eine Dibrombuttersäure von dieser Constitution:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH\text{-}COOH \\ | \\ CHBr_2 \end{array}$$

liefern. Die durch Austausch des einen Bromatoms gegen Hydroxyl resultirende Bromoxybuttersäure:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH\text{-}COOH \\ | \\ CHBr(OH) \end{array}$$

würde dann durch nascirenden Wasserstoff nicht in die gewöhnliche bekannte Oxyisobuttersäure übergeführt werden, sondern in eine neue, bislang nicht dargestellte Säure[1]) von der Zusammensetzung:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH\text{-}COOH. \\ | \\ CH_2(OH) \end{array}$$

Die Thatsache jedoch, dass aus der Dibromisobuttersäure eine Oxysäure erhalten wird, welche nach allen ihren Eigenschaften mit der aus Aceton, sowie aus Oxalsäure hervorgehenden Oxyisobuttersäure genau übereinstimmt, macht die Annahme zweier freier Valenzen in der Methacrylsäure unwahrscheinlich.

Nimmt man dagegen an, dass die Methacrylsäure, wie folgende Formel ausdrückt,

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C\text{-}COOH, \\ \| \\ CH_2 \end{array}$$

constituirt sei, so erhellt, dass durch Addition von Brom zunächst die Dibromisobuttersäure:

---

[1]) Eine solche Oxysäure scheint überhaupt nicht zu existiren. Versuche von Engelhorn, dieselbe aus der β-Bromisobuttersäure darzustellen, scheiterten daran, dass sie im Moment des Entstehens, unter Abspaltung von Wasser, in Methacrylsäure übergeht.

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CBr\text{-}COOH, \\ | \\ CH_2Br \end{array}$$

dass aus dieser die Bromoxysäure:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C(OH)\text{-}COOH \\ | \\ CH_2Br \end{array}$$

und endlich die Oxyisobuttersäure:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C(OH)\text{-}COOH, \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

hervorgeht, welche mit der Acetonsäure und Dimethoxalsäure identisch ist.

Dibrombuttersäure aus normaler Crotonsäure.

Die aus der normalen Crotonsäure durch Addition von Brom erhaltene Dibrombuttersäure ist schon früher Gegenstand der Untersuchung gewesen. Zuerst wurde sie von Körner[1]) dargestellt, welcher sie als eine schön krystallisirende, bei 90° schmelzende Substanz beschreibt. Durch Einwirkung von Alkalien wird nach ihm die Säure zersetzt, unter Abspaltung von Bromwasserstoffsäure und Kohlensäure, in Monobromcrotonsäure und einen bromirten Kohlenwasserstoff. Ueber letzteren, welchen er nicht analysirt hat, äussert er nur Vermuthungen und hält ihn für Monobrompropylen.

In neuester Zeit ist die Untersuchung dieser Dibrombuttersäure von Michaël und Norton[2]) wieder aufgenommen worden; doch haben dieselben sich nur darauf beschränkt, ihr Verhalten gegen alkoholisches Kali zu prüfen, durch

[1]) Ann. Chem. Pharm. 137, 233.

[2]) Amer. chem. Journ. 1880, S. 11; Ber. Berl. chem. Ges. 1881, S. 1202.

welches das Dibromid vollständig in Monobromcrotonsäure übergeführt wird.

Da indessen die Versuche von Körner noch der Ergänzung bedürfen, so habe ich die Dibrombuttersäure einer neuen Prüfung unterzogen.

Die Crotonsäure, welche ich zur Darstellung der Dibrombuttersäure verwandte, war von F. C. Kahlbaum in Berlin bezogen und erwies sich durch ihren Schmelzpunkt, welcher bei 72° gefunden wurde, als vollkommen rein.

Zur Bereitung des Dibromids wurde nicht der von Körner angegebene Weg, Uebergiessen der Crotonsäure mit Brom und Umkrystallisiren aus Aether, eingeschlagen, sondern das Verfahren von Michaël und Norton befolgt, welches darin besteht, die Crotonsäure der Einwirkung von Brom in einer Lösung von Schwefelkohlenstoff auszusetzen, dasselbe Verfahren, welches auch zur Darstellung der Dibromisobuttersäure gedient hatte.

Die berechnete Menge Brom wurde unter guter Abkühlung langsam zugetröpfelt. Auch hier entfärbte sich die Lösung anfangs sehr rasch, später langsamer, bis die Farbe des Broms zuletzt gar nicht mehr verschwand. Auftreten von Bromwasserstoff wurde nicht bemerkt. Nachdem das Brom ungefähr 24 Stunden mit der Säure in einem verschlossenen Gefässe in Berührung gewesen war, wurde der Inhalt in eine flache Schale gegossen und der freiwilligen Verdunstung überlassen. Sehr bald schieden sich reichliche Mengen einer in grossen durchsichtigen Prismen krystallisirenden Säure ab. Diese Prismen, welche dem monosymmetrischen System angehören, zeigen einige Aehnlichkeit mit den Formen des Gypses. Nach dem Abpressen und nochmaligem Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff war die Säure vollkommen rein. Ihr Schmelzpunkt liegt nicht, wie Körner angiebt, bei 90°, sondern in Uebereinstimmung mit den Angaben von Michaël und Norton bei 87°.

Brombestimmung:

0,2114 Grm. Substanz gaben 0,1851 Grm. AgBr.

	Berechnet.		Gefunden.
C_4	48	19,51	—
H_6	6	2,44	—
O_2	32	13,00	—
Br_2	160	65,04	64,85
	246	99,99	

Zersetzung der Dibrombuttersäure mit Wasser.

1 Theil des Dibromids wurde in einem Kolben mit 10 Theilen Wasser übergossen und, da in der Kälte keine Einwirkung erfolgte, am Rückflusskühler gekocht. Beim Anwärmen des Gefässes ist grosse Vorsicht nöthig. Auf Zusatz von Wasser nämlich löst sich die Säure nicht auf, hat vielmehr die Eigenschaft, sobald sie in Berührung mit Wasser kommt, an den Wänden des Kolbens festzukleben, infolge dessen bei zu raschem Erhitzen das Glasgefäss leicht springt. Auch von warmem Wasser wird die Säure nur schwer gelöst. Sobald ihre Schmelztemperatur erreicht ist, wird sie ölig, und in diesem Zustande bleibt sie so lange, bis die Flüssigkeit siedet. Erst dann findet allmählich Lösung statt, und zu gleicher Zeit beginnt, wie an der heftigen Entwickelung von Kohlensäure zu bemerken, die Zersetzung. Bis zu deren Vollendung beansprucht diese Dibrombuttersäure viel längeres Kochen, als die Dibromisobuttersäure, und selbst nach mehrstündiger Dauer desselben scheidet sich beim Erkalten immer noch ein Theil des Dibromids als Oel aus.

Auch bei diesen Versuchen wurde, um Verluste an flüchtigen Verbindungen zu vermeiden, am oberen Ende des Kühlers ein mit Wasser gefüllter Kaliapparat angebracht. Ein eigenthümlicher, knoblauchartiger Geruch, welcher trotz dieser Vorrichtung noch immer zu bemerken war, liess vermuthen, dass sich Kohlenwasserstoffe, vielleicht Propylen oder Allylen, gebildet haben möchten. Indessen ergab eine Prüfung auf letzteres mittelst ammoniakalischer Silberlösung die völlige Abwesenheit desselben, wogegen beim Durchleiten des Gases durch Brom Entfärbung desselben eintrat, was auf die Gegenwart eines ungesättigten Kohlenwasserstoffes schliessen

lässt. Deshalb wurde bei späteren Versuchen mit dem ersten Kaliapparat immer noch ein zweiter, mit Brom gefüllter, verbunden; indessen war die Menge des dabei entstehenden Bromids so gering, dass sie zur Untersuchung nicht ausreichte. Da durch Behandeln der Dibrombuttersäure mit Soda die neue Verbindung in grösserer Menge entsteht, so werde ich auf dieselbe weiter unten zurückkommen.

Zur Untersuchung der anderen bei der Reaction aufgetretenen Zersetzungsprodukte wurde von der Flüssigkeit, in welcher sich viel Bromwasserstoffsäure nachweisen liess, zunächst wiederum ein kleiner Theil, etwa 15—20 Ccm., abdestillirt. Auf dem Boden des vorgelegten Gefässes sammelten sich einige Tropfen eines noch bromhaltigen Oeles, auf welches auch erst später zurückgekommen werden soll, da die durch Zersetzung des Dibromids mittelst Wasser erhaltene geringe Menge ein eingehendes Studium desselben nicht gestattete.

Die über den Oeltröpfchen befindliche Flüssigkeit, welche sauer reagirt, wurde abgehoben und mit der durch weitere Destillation erhaltenen Säure vereinigt. Das gesammte Destillat wurde mit kohlensaurem Kalk neutralisirt, auf ein kleines Volum eingedampft, mit Salzsäure versetzt und die freie Säure mit wenig Aether ausgezogen, nach dessen Verdunsten sie in kleinen weissen Nadeln zurückblieb. Zu ihrer Reinigung wurde sie aus Wasser umkrystallisirt. In kaltem Wasser schwer löslich, löst sie sich in heissem ziemlich leicht, und krystallisirt daraus beim Erkalten in feinen Nadeln. Ist die Säure jedoch in zu wenig Wasser gelöst worden, so scheidet sie sich zuerst als Oel ab, welches nach und nach zu Krystallen erstarrt, die dann immer noch etwas dunkel gefärbt erscheinen und einen erheblich tiefer liegenden Schmelzpunkt zeigen. Letzterer Umstand mag wohl für Körner die Veranlassung gewesen sein, die so erhaltene Monobromcrotonsäure mit der aus Citradibrombrenzweinsäure dargestellten Säure, der Monobrommethacrylsäure, für identisch zu halten. Ganz rein schmilzt die Säure bei 90°. Michaël und Norton geben 92° an.

I. 0,1690 Grm. Säure lieferten 0,1816 Grm. CO_2 u. 0,0419 Grm. H_2O.
II. 0,2284 „ „ gaben 0,2590 Grm. AgBr.

	Berechnet.		Gefunden. I.	II.
C_4	48	29,09	29,28	—
H_5	5	3,03	2,72	—
Br	80	48,48	—	48,16
O_2	32	19,39	—	—
	165	99,99		

Die nach dem Abdestilliren der flüchtigen Säure zurückgebliebene Flüssigkeit wurde auf ein kleines Volum eingedampft und mit Aether ausgezogen. Nach dem Verdunsten desselben hinterblieb eine ölige, sauer reagirende Substanz, welche trotz mehrwöchentlichen Stehens unter dem Exsiccator nicht erstarren wollte und auch aus keinem anderen Lösungsmittel krystallinisch zu erhalten war. Auch Salze dieser bromhaltig befundenen Säure konnten nicht dargestellt werden, da sie sich in Berührung mit Basen schon bei gelindem Erwärmen, unter Abspaltung von Brommetall zersetzt. Eine Brombestimmung gab Zahlen, welche annähernd auf eine Säure von der Zusammensetzung der Bromoxybuttersäure passen. Sie ist also, gerade so wie die Bromoxyisobuttersäure, aus dem Dibromid durch Ersatz nur eines Bromatoms durch Hydroxyl entstanden.

$$C_3H_5Br_2COOH + H_2O = C_3H_5(OH)BrCOOH + HBr.$$

Die zur Brombestimmung angewandte Substanz war zuvor so lange unter dem Exsiccator getrocknet worden, bis ihr Gewicht constant blieb.

0,2724 Grm. Säure lieferten 0,1159 Grm. AgBr.

	Berechnet für $C_3H_5(OH)BrCOOH$.	Gefunden.
Br	= 43,71	42,83

Versuche, die Säure durch längeres Kochen mit Wasser von den ihr noch anhaftenden Verunreinigungen zu befreien, waren vergeblich. Mit Aether ausgeschüttelt, blieb sie immer wieder in dem öligen Zustande zurück. Es ist bemerkenswerth, dass die Quantität der so wiedergewonnenen

Säure sich beträchtlich vermindert hat, und zwar um so mehr, je länger die Substanz der Einwirkung des siedenden Wassers ausgesetzt war.

Um zu ermitteln, was aus der verlorenen Menge der Bromoxybuttersäure geworden, welche Zersetzung sie erlitten hat, wurde sie genau wie die aus der Dibromisobuttersäure erhaltene Bromoxysäure in einem Kölbchen 8 Stunden lang mit Wasser am Rückflusskühler gekocht. Aus der Bildung grosser Mengen von Bromwasserstoffsäure ergab sich, dass das Wasser auf die Säure eingewirkt hatte; indessen war bei der Reaction keine Kohlensäure aufgetreten und eben so wenig war ein Geruch nach Kohlenwasserstoffen bemerkbar. Die beim Destilliren übergehende Flüssigkeit reagirte neutral; Bromcrotonsäure war also nicht gebildet. Nach dem Ausziehen mit Aether und Verdunsten desselben hinterblieb nur etwa die Hälfte der angewandten Säure, die andere Hälfte hatte demnach eine Zersetzung erlitten, deren Produkte sich nicht mit Aether ausschütteln liessen und sich also noch in der rückständigen Flüssigkeit befinden mussten. Vermuthlich war die Bromoxybuttersäure durch Austausch auch des zweiten Bromatoms gegen Hydroxyl in eine Dioxybuttersäure übergeführt worden.

Die Isolirung derselben war wegen der gleichzeitigen Anwesenheit von Bromwasserstoffsäure mit ziemlicher Schwierigkeit verknüpft. Nach einigen vergeblichen Versuchen erwies sich folgender Weg als zweckmässig. Die nach dem Ausschütteln mit Aether zurückgebliebene Flüssigkeit wurde zunächst mit kohlensaurem Blei neutralisirt, von dem gebildeten Chlorblei abfiltrirt und eingedampft. Da jedoch eine kleine Spur von Brom, trotz langen Digerirens mit kohlensaurem Blei nicht entfernt werden konnte, so wurde das Bleisalz wieder aufgelöst und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Nach dem Abfiltriren vom Schwefelblei und Entfernen des überschüssigen Schwefelwasserstoffs durch Kochen der Flüssigkeit wurde diese dann so lange mit Silberoxyd in Berührung gelassen, bis eine herausgenommene Probe die vollständige Abwesenheit von Brom ergab. Aus dem so erhaltenen Silbersalz wurde gleichfalls wieder mittelst Schwefel-

wasserstoffs die freie Säure dargestellt, und diese durch kohlensauren Baryt in ihr Barytsalz übergeführt. Dieses blieb nach dem Eindampfen als eine feste, spröde, nicht krystallisirbare weisse Masse zurück, welche bei gelindem Erwärmen zähflüssig wurde und Wasser verlor. Nach vollständigem Verluste desselben bei 120° wurde sie wieder fest und glasig. Eine mit einer solchen Substanz angestellte Bariumbestimmung gab folgende Zahlen:

0,2567 Grm. des Salzes lieferten 0,1597 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet.		Gefunden.
C_3	96	25,60	—
H_{14}	14	3,73	—
O_8	128	34,13	—
Ba	137	36,53	36,58
	375	99,99	

Die Bromoxybuttersäure war also in der That durch Behandeln mit Wasser in Dioxybuttersäure umgewandelt worden, nach folgender Gleichung:

$$C_3H_5(OH)BrCOOH + H_2O = C_3H_5(OH)_2COOH + HBr.$$

Aus dem Barytsalz wurde die Säure durch genaues Ausfällen des Baryts mit Schwefelsäure frei gemacht. Nach dem Eindampfen blieb ein etwas gelb gefärbter Syrup zurück, aus welchem sich nach einiger Zeit kleine verfilzte Nadeln abschieden, welche sehr zerfliesslich waren und deren geringe Menge ein näheres Studium nicht gestattete.

Verhalten der Dibrombuttersäure gegen kohlensaures Natron.

Die Zersetzung des Dibromids mit Soda wurde unter den S. 379 bei der Dibromisobuttersäure beschriebenen Bedingungen vorgenommen. Nach Aufhören der Kohlensäureentwickelung wurde der Kolben mit einem Rückflusskühler verbunden und im Wasserbade erwärmt. Der Kühler war auch jetzt wieder an seinem oberen Ende mit zwei Kaliapparaten versehen, von welchen der erste Wasser, der zweite Brom enthielt.

Als die Temperatur des Wasserbades ungefähr 80° er-

reicht hatte, begann eine zweite heftige Entwickelung von Kohlensäure, welche sehr lange andauerte und zu deren Beendigung zuletzt auf freiem Feuer erhitzt werden musste. Als keine Gasblasen mehr auftraten, wurde die Flüssigkeit erkalten lassen, und dann der Inhalt des ersten Kaliapparates mit dem Inhalte des Kolbens vereinigt. Darauf wurde die Flüssigkeit destillirt. Mit den ersten Tropfen ging ein schweres Oel über, welches auch schon vorher im Kolben zu bemerken war, und welches denselben eigenthümlichen Geruch besass, wie das durch Zersetzen mit Wasser erhaltene Produkt. Nach Abdestilliren von ungefähr 15—20 Ccm. war alles Oel übergegangen. Dasselbe wurde von dem überstehenden Wasser befreit, mit dem durch frühere Zersetzungen erhaltenen vereinigt und über Chlorcalcium getrocknet. Sein Siedepunkt liegt constant zwischen 58°—59°.

Brombestimmung:

0,1756 Grm. Substanz lieferten 0,2718 Grm. AgBr.

	Berechnet.		Gefunden.
C_3	36	29,75	—
H_5	5	4,13	—
Br	80	66,11	65,83
	121	99,99	

Durch die Analyse wurde der Beweis für die Richtigkeit der Vermuthung Körner's geliefert, dass das erhaltene Oel Monobrompropylen sei, und zwar ist es β-Brompropylen, wie sich durch einen Vergleich mit der Siedetemperatur des aus Propylenbromür durch Einwirkung von alkoholischem Kali erhaltenen Bromids ergiebt, dessen Siedepunkt bei 59,5°—60° liegt, während das dabei gleichzeitig entstehende α-Monobrompropylen schon bei 48° siedet.

Die Bildung des Brompropylens erhellt aus folgender Gleichung:

$$C_3H_5Br_2COOH = C_3H_5Br + CO_2 + HBr.$$

Da die im zweiten, Brom enthaltenden Kaliapparat beobachtete Entfärbung der ersten Kugel das Entstehen eines ungesättigten Körpers wahrscheinlich machte, so wurde zu dessen Untersuchung das überschüssige Brom mit verdünnter

Natronlauge entfernt, das so in ziemlicher Menge abgeschiedene Oel mit dem aus früheren Zersetzungen erhaltenen vereinigt, mehrmals mit Wasser gewaschen und darauf mit Chlorcalcium versetzt. Nach vollständigem Trocknen wurde das Produkt destillirt. Fast die gesammte Menge desselben ging bei 200° über.

I. 0,4360 Grm. der Substanz gaben 0,2103 Grm. CO_2 und 0,0800 Grm. H_2O.

II. 0,2771 Grm. gaben 0,5545 Grm. AgBr.

	Berechnet.		Gefunden.	
			I.	II.
C_3	36	12,81	13,14	—
H_5	5	1,78	2,03	—
Br_3	240	85,40	—	85,16
	281	99,99		

Spricht schon der um 60° höher liegende Siedepunkt der Substanz gegen die Annahme einer Bildung von Propylenbromür (Siedep. 141,5°), so liefern jene Zahlen den weiteren Beweis dafür, dass der Körper kein solches ist, sondern ein durch directe Vereinigung des eben besprochenen Monobrompropylens mit Brom entstandenes Tribrompropan.

Dieses Tribrompropan ist schon früher von Reboul[1]) durch Einwirkung von Brom auf Monobrompropylen erhalten worden; die von ihm für dasselbe angegebene Siedetemperatur stimmt völlig mit der von mir beobachteten überein.

Die nach dem Abdestilliren des Monobrompropylens zurückgebliebene Flüssigkeit wurde mit Salzsäure versetzt und so lange destillirt, bis keine Säure mehr überging. Der im Kolben befindliche Rückstand wurde etwas eingedampft und mit Aether ausgezogen, nach dessen Verdunsten, wenn auch in geringerer Menge, dieselbe schmierige, nicht krystallisirbare Substanz zurückblieb, welche auch durch Zersetzen des Dibromids mit Wasser erhalten und als eine Bromoxybuttersäure erkannt worden ist.

Die in dem Destillat enthaltene Säure wurde in ihr Kalksalz übergeführt und aus diesem, wie S. 388 angegeben,

[1]) Ann. Chim. Phys. [5] 14, 481.

die Säure rein dargestellt. Sie schmolz bei 90° und zeigte alle Eigenschaften der Monobromcrotonsäure.

0,1742 Grm. Säure lieferten 0,1976 Grm. AgBr.

	Berechnet für $C_3H_4BrCOOH$.	Gefunden.
Br	= 48,48	48,27

Die durch Zersetzen der Dibrombuttersäure mittelst Wasser oder kohlensauren Natrons erhaltenen Produkte sind hiernach identisch. In ersterem Falle entsteht in grösserer Menge Bromoxybuttersäure, im zweiten mehr Monobrompropylen, während von Monobromcrotonsäure sich in beiden Fällen gleiche Mengen bilden.

Ganz anders verhält sich die Dibrombuttersäure gegen Natronlauge, in welcher Hinsicht sie der Dibromisobuttersäure ähnelt. Auf Zusatz von mässig concentrirter Natronlauge findet eine beträchtliche Wärmeentwickelung statt, und nach kurzem Stehen auf dem Wasserbade ist die Reaction vollendet. Ein Geruch nach Brompropylen ist dabei nicht zu bemerken. Setzt man nach dem Abkühlen Salzsäure zu, so erstarrt die ganze Masse plötzlich zu einem Krystallbrei. Ohne zu filtriren wurde derselbe in viel Wasser gelöst und dann destillirt. Das saure Destillat wurde mit kohlensaurem Kalk neutralisirt, und aus dem so erhaltenen Kalksalze, wie vorher, die Säure rein dargestellt. Diese schmolz wiederum bei 90° und glich in jeder Beziehung der schon mehrfach erwähnten Monobromcrotonsäure. Der nach dem Abdestilliren der Säure gebliebene Rückstand wurde etwas eingedampft, dann mit Aether ausgezogen, gab jedoch an diesen nichts mehr ab. Unter Abspaltung von Bromwasserstoffsäure war also als einziges Zersetzungsprodukt Monobromcrotonsäure gebildet.

$$C_3H_5Br_2COOH + NaOH = C_3H_4BrCOOH + NaBr + H_2O.$$

Der Process war demnach in gleicher Weise verlaufen, wie, nach den Angaben von Michaël und Norton, bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf das Dibromid.

Die vorstehend beschriebenen Versuche waren gerade zum Abschluss gebracht, als in dem 1. Heft der diesjährigen

Berliner Berichte S. 49 eine kurze Notiz von Erlenmeyer und C. L. Müller erschien, welche über denselben Gegenstand handelte. Nach ihren Angaben soll die durch Behandeln der Dibrombuttersäure mit alkoholischem Kali entstehende Monobromcrotonsäure nicht eine einheitliche Säure sein, sondern ein Gemenge der α- und β-Verbindung. Sie haben die beiden Säuren vermittelst ihrer Kalisalze getrennt, von denen das eine in kaltem absoluten Alkohol leicht, das andere sehr schwer löslich war.

Um zu prüfen, ob auch die durch Zersetzung mittelst Wasser, Soda und Natronlauge erhaltene Monobromcrotonsäure aus den zwei isomeren Verbindungen bestehe, wurden die Versuche von Erlenmeyer und Müller mit der von mir erhaltenen Säure wiederholt. Jede der auf die drei verschiedenen Weisen dargestellten Säuren wurde durch genaues Neutralisiren mit kohlensaurem Kali in das Kalisalz übergeführt, und dieses, nach vollständigem Trocknen, mit absolutem Alkohol in der Kälte behandelt. Alle drei Salze lösten sich leicht darin auf; der geringe Rückstand, welcher nicht in Lösung ging, bestand aus einem nicht zu vermeidenden Ueberschuss an kohlensaurem Kali und gab, nach dem Ansäuern, an Aether keine Spur von Säure mehr ab. Die Monobromcrotonsäure war demnach völlig einheitlich.

Nach Erlenmeyer und Müller entsteht durch Einwirkung von Soda auf Dibrombuttersäure neben Brompropylen angeblich auch etwas Propionylaldehyd. Obgleich ich auf diese Verbindung, sowie auf Aceton von Anfang an meine Aufmerksamkeit gerichtet hatte, da es nahe lag, zu vermuthen, dass dieselben wie aus der Dibromisobuttersäure, so auch hier entstehen möchten, so ist es mir doch auf keine Weise gelungen, ihre Bildung bei jener Reaction nachzuweisen.

Das chemische Verhalten der vorstehend behandelten Dibrombuttersäure entspricht in vielen Beziehungen dem analog zusammengesetzter Verbindungen. Schon Körner hat darauf hingewiesen, dass nach den Angaben von Jaffé das Bromadditionsprodukt der Angelicasäure, auf gleiche Weise behandelt, neben Kohlensäure einen bromirten Kohlenwasser-

stoff, nämlich Brombutylen liefere, eine Zersetzungsweise, die den Säuren mit zwei Atomen Brom überhaupt ziemlich allgemein eigenthümlich ist. Es möge hier nur an das Verhalten der Dibromzimmtsäure und der Dibromhydroäthylcrotonsäure erinnert werden. Durch Zersetzen mit Soda entsteht aus ersterer Bromstyrol, aus der anderen Bromamylen.

Zu der Dibromhydroäthylcrotonsäure steht die Dibrombuttersäure auch sonst noch in sehr naher Beziehung, insofern nämlich jede dieser Säuren die Eigenschaft hat, beide Bromatome leicht gegen Hydroxyl auszutauschen, während sie sich andererseits auch ähnlich der Dibromzimmtsäure verhält und nur ein Bromatom gegen Hydroxyl austauscht, wodurch die der Phenylbrommilchsäure analoge Bromoxybuttersäure entsteht.

Dibrombuttersäure aus Isocrotonsäure.

Die zur Darstellung dieser Dibrombuttersäure verwandte Isobuttersäure wurde genau nach der Vorschrift von Geuther[1]) bereitet.

Das Produkt der Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Acetessigäther wurde in viel Wasser gegossen und die so erhaltenen beiden isomeren Chlorcrotonsäuren durch Destillation mit Wasserdämpfen von einander getrennt. Die aus dem Destillat gewonnene Chlorisocrotonsäure wurde mit viel Natriumamalgam versetzt und so lange damit in Berührung gelassen, bis eine starke Wasserstoffentwickelung die Beendigung der Reaction anzeigte. Nach dem Abgiessen vom Quecksilber wurde die Flüssigkeit etwas eingedampft, darauf angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Nach Verdunsten desselben blieb die flüssige Isocrotonsäure zurück, welche nach längerem Stehen unter dem Exsiccator direct zur Bereitung der Dibrombuttersäure verwandt wurde.

Da die Isocrotonsäure bekanntlich die Eigenschaft hat, bei höherer Temperatur in die feste normale Crotonsäure überzugehen, so war davon abgesehen worden, die Isocrotonsäure mittelst Destillation zu reinigen, um sicher zu sein,

[1]) Dies. Journ. [2] 3, 431.

dass sie keine Spur der normalen Crotonsäure beigemengt enthalte.

Die Einwirkung des Broms auf die so erhaltene Säure wurde, wie bei den anderen Versuchen, in einer Lösung von Schwefelkohlenstoff vorgenommen. Auch hier verschwand die Farbe des Broms anfänglich sehr rasch, bald aber entfärbte sich die Flüssigkeit gar nicht mehr, und gegen Ende trat sogar geringe Entwickelung von Bromwasserstoffsäure auf. Nachdem die Säure zwei Tage in einem verschlossenen Gefässe mit Brom in Berührung gewesen war, wurde der Inhalt des Gefässes, bei dessen Oeffnen wiederum etwas Bromwasserstoff bemerkbar war, ausgegossen und verdunsten lassen. Nach Verflüchtigung des Schwefelkohlenstoffs blieb neben einer dicklichen Flüssigkeit ein schön krystallisirender Körper zurück, welcher nach dem Absaugen und Abpressen zwischen Fliesspapier aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt wurde, woraus er in denselben prächtigen, gypsähnlichen Prismen anschoss, welche die aus der normalen Crotonsäure entstehende Dibrombuttersäure auszeichnen. Da die Säure auch bei derselben Temperatur: 87°, schmilzt, wie jene, so konnte an der Identität beider nicht gezweifelt werden. Zum Ueberfluss wurde das so erhaltene Dibromid noch durch Natronlauge zersetzt, um zu sehen, ob sich dabei dieselbe Monobromcrotonsäure bildet. Die Einwirkung wurde genau so wie zuvor (S. 394) angegeben, vorgenommen, und die abdestillirte Säure mittelst des Kalksalzes gereinigt. Die Säure schmolz wiederum bei 90° und erwies sich durch alle ihre Eigenschaften als Monobromcrotonsäure.

Die zähe Flüssigkeit, welche bei der Darstellung des Dibromids erhalten wurde, konnte auch durch längeres Stehen unter dem Exsiccator nicht zum Krystallisiren gebracht werden. Ihre geringe Menge machte eine Untersuchung nicht möglich.

Die Ergebnisse der in vorstehender Abhandlung mitgetheilten Versuche sind, kurz zusammengefasst, folgende:

1) Die aus der normalen und aus der Isocrotonsäure durch Addition von Brom erhaltenen Dibrombuttersäuren sind

identisch, während aus der Methacrylsäure eine isomere Verbindung, die Dibromisobuttersäure, entsteht.

2) Durch Zersetzen mit Wasser oder kohlensaurem Natron erhält man aus der Dibromisobuttersäure Aceton (neben etwas Propionylaldehyd), Brommethacrylsäure und Bromoxyisobuttersäure, dagegen aus der normalen Dibrombuttersäure: Monobrompropylen, Oxybrombuttersäure u. Dioxybuttersäure.

3) Durch Behandeln mit Natronlauge wird sowohl der normalen, als der Dibromisobuttersäure Bromwasserstoffsäure entzogen unter Bildung von Bromcrotonsäure resp. Brommethacrylsäure.

Vorstehende Untersuchung wurde auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Fittig im chemischen Universitäts-Laboratorium zu Strassburg ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer spreche ich für den Rath und Beistand, welchen er mir bei dieser Arbeit hat zu Theil werden lassen, meinen wärmsten Dank aus.

Beiträge zur Chemie der Chromammoniakverbindungen[1]);

von

S. M. Jörgensen.

VI. Ueber die normalen Erythrochromsalze.

Erythrochromnitrat, $(HO).[Cr_2, 10NH_3].5NO_3, H_2O$.

Zur Darstellung werden 5 Grm. Rhodochlorid mit 50 Ccm. Wasser und 35 Ccm. verdünntem Ammoniak übergossen, wobei sich Alles zu dunkelblauer Flüssigkeit löst. Bei $^1/_4$- bis $^1/_2$stündigem Stehen wird dieselbe tief carmoisinroth und enthält jetzt basisches Erythrochromchlorid. Versetzt man sie nun unter gutem Abkühlen mit 4 bis 5 Vol. verdünnter Salpetersäure (1 Vol. Säure von 1,39 spec. Gew. + 3 Vol. Wasser), so scheidet sich fast alles Chrom als ein carmoisinrother, krystallinischer Niederschlag ab, der aus chlorhaltigem Erythrochromnitrat besteht. Der Niederschlag

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] 25, 321 ff.

wird mit verdünnter Salpetersäure von der genannten Concentration decantirt, bis die obenstehende Flüssigkeit chlorfrei wird, was auffallend lange dauert; das Salz enthält aber dann noch Chlor, daher löst man es auf dem Filter in kaltem Wasser und lässt die Lösung in einen grossen Ueberschuss verdünnter Salpetersäure (1:2) einfliessen. Hierbei scheidet es sich wieder, und zwar chlorfrei, ab; es wird zuerst mit verdünnter Salpetersäure (1:3), dann mit Weingeist säurefrei gewaschen und an der Luft (im Dunkeln) getrocknet. So liefert Rhodochlorid reichlich sein gleiches Gewicht an Erythronitrat. — Da bei der ursprünglichen Darstellung von Rhodochlorid (durch Oxydation der ammoniakalischen Chromchlorürlösung, S. 329) reichlich Ammoniak zugegen ist, so wird ein Theil des gebildeten Rhodochlorids, besonders bei Anwendung nicht zu grosser Salmiakmengen, in der ammoniakalischen Flüssigkeit gelöst bleiben und sich hier schnell in basisches Erythrochlorid umwandeln. Daher kann man unter solchen Verhältnissen auch Erythronitrat direct aus der oxydirten Flüssigkeit gewinnen; nur muss man hier wegen der grossen Menge anwesender Chloride 7 bis 8 Vol. verdünnter Salpetersäure von der genannten Stärke zusetzen und zwar unter gutem Abkühlen. Auf diese Weise habe ich sogar zuerst das Salz beobachtet und untersucht. Die Darstellung aus dem Rhodochlorid ist jedoch sowohl sicherer, als schneller und ausgiebiger.

Das lufttrockne Salz bildet ein carmin- bis carmoisinrothes Krystallpulver, das sich unter dem Mikroskop als aus Oktaëdern bestehend zeigt; dieselben sind jedoch gewöhnlich weniger gut ausgebildet und vielfach mit einander verwachsen. Es ist nicht sehr stabil und zersetzt sich bei längerem Liegen, auch in verschlossenen Gefässen und im Dunkeln. Im Verlauf einiger Wochen erleidet es indessen keine erkennbare Veränderung. Neben Vitriolöl verliert das lufttrockne Salz gegen 3 Proc. Wasser (gef. 2,71 und 2,90; enthält es 2 Mol. Wasser und verliert es das eine neben Vitriolöl, so berechnen sich 2,82); jedoch ändert das Salz dabei kaum das Ansehen. Bei 100° zersetzt es sich unter erheblichem Gewichtsverlust und wird zuerst dunkelgrün, dann fast

schwarz. Beim Glühen zersetzt es sich ziemlich heftig unter plötzlicher und massenhafter Entwickelung rother Dämpfe und hinterlässt ein schwarzgrünes, ungemein voluminöses Chromoxyd (etwa wie bei dem Rhodonitrat).

0,454 Grm. (neben Vitriolöl getr.) wurden mehrmals mit verdünnter Salzsäure verdampft. Der violette Rückstand hinterliess bei vorsichtigem Glühen an der Luft 0,1115 Grm. Cr_2O_3.

0,5192 Grm. (desgl.) gaben nach Kochen mit Barythydrat u. s. w. (S. 337) 0,492 Grm. $BaSO_4$, 43,92 Proc. N_2O_5 entsprechend.

Neben Vitriolöl.	Rechnung.		Gefunden.
2 Cr	105	16,93	16,85
$2^1/_2\ N_2O_5$	270	43,55	43,92

Das Erythronitrat löst sich ziemlich leicht in kaltem Wasser mit schön carmin- bis carmoisinrother Farbe. Beim Kochen der Lösung scheidet sich Chromoxydhydrat ab. Versetzt man die Lösung vor dem Kochen mit einigen Tropfen verdünnter Salpetersäure, so wird dieser vollständigen Zersetzung vorgebeugt, das Salz geht aber dann beim Kochen in Roseochromnitrat über, welches mit Ferridcyankalium u. s. w. leicht nachzuweisen ist. In verdünnter Salpetersäure ist Erythronitrat unlöslich; in concentrirter löst es sich allmählich mit violetter Farbe. Bei längerem Stehen wird letztere Lösung bläulich und enthält jetzt salpetersaures Chromoxyd und salpetersaures Ammon. Kocht man festes Erythronitrat mit verdünnter Salzsäure, so scheidet sich Chloropurpureochromchlorid ab, jedoch nicht vollständig; die obenstehende Flüssigkeit ist violett gefärbt. In kaltem verdünnten Ammoniak ist das Salz mit prachtvoller und intensiver Carminfarbe sehr leicht löslich. Diese Lösung enthält basisches Erythrochromnitrat (vergl. S. 411) und liefert mit unterschwefelsaurem Natron schöne carmoisinrothe Krystalle von basischem Erythrodithionat (S. 412). In Weingeist ist Erythronitrat ganz unlöslich.

Die frisch und kalt bereitete wässrige Lösung des Erythronitrats verhält sich gegen Reagentien folgendermaassen:

Verdünnte Salpetersäure scheidet das Salz unverändert ab. Schon 1 Vol. verdünnter Säure von obiger Stärke (S. 398) erzeugt Niederschlag; bei 4 Vol. ist die oben-

stehende Flüssigkeit nur noch sehr schwach gefärbt. — Verdünnte Salzsäure ist ohne fällende Wirkung; mehrere Vol. concentrirter Säure fällen allerdings schon in der Kälte, jedoch nur unvollständig und nach längerem Stehen. Nach 24 Stunden ist der Niederschlag zwar sehr reichlich, besteht aber dann wesentlich aus Chloropurpureochlorid. — 2 Vol. conc. Bromwasserstoffsäure fällen sehr bald und nach 24 Stunden fast ganz vollständig. Der Niederschlag ist schön carmoisinroth, zeigt sich schon für das blosse Auge als Nadeln und besteht aus Erythrochrombromid. — Verdünnte Schwefelsäure fällt erst nach Zusatz von etwas Weingeist (vergl. Erythrosulfat). — Kieselflusssäure fällt sogleich und vollständig. Der Niederschlag ist rosenroth, setzt sich bald ab, erscheint aber auch bei 500facher Vergrösserung nicht krystallinisch.

Wasserstoffplatinchlorid (1:20) fällt nicht, selbst beim Stehen. Nach Zusatz von ganz wenig Weingeist scheidet sich aber ein sehr reichlicher, deutlich krystallinischer, chamois- bis hellchocoladenfarbener Niederschlag, der aus langen, dünnen Nadeln besteht. Die mit Wasserstoffplatinchlorid versetzte klare Lösung des Nitrats wird nach Zusatz von verdünnter Salzsäure, besonders beim Schütteln, gefällt. Der Niederschlag erscheint nicht homogen (vgl. weiter S. 408). Wird die Nitratlösung zuerst mit Wasserstoffplatinchlorid, dann mit Magnesiumsulfat versetzt, so scheidet sich beim Schütteln bald ein rother Niederschlag ab, der unter dem Mikroskop als aus rothen, oftmals sechsseitigen und durch eine Pyramide begrenzten Nadeln bestehend erscheint.

Ferridcyankalium scheidet auch aus der ziemlich verdünnten neutralen Lösung beim Stehen sehr schöne, mehrere Millimeter lange, dunkelrothe Nadeln ab; aus der concentrirteren fällt beim Schütteln sehr bald ein schön rothbrauner, aus deutlichen, unter dem Mikroskop langen, dünnen Nadeln bestehender Niederschlag.

Ferrocyankalium erzeugt einen hell violettrothen, voluminösen, beim Stehen unter der Flüssigkeit allmählich krystallinisch werdenden Niederschlag.

Quecksilberchlorid fällt nicht, ausser beim Zusatz

von etwas verdünnter Salzsäure; aber Natriumquecksilberchlorid, sowie Kaliumquecksilberbromid erzeugen voluminöse, blassviolettrothe Niederschläge von feinen Nadeln, und zwar so reichlich, dass auch verdünntere Lösungen dadurch erstarren.

Wasserstoffgoldchlorid ist ohne fällende Wirkung, selbst nach Zusatz von Salzsäure. Auch die Lösung des Erythrochlorids (aus dem Bromid und Chlorsilber bereitet) wird nicht durch Goldchlorid gefällt weder beim Stehen, noch durch Zusatz von wenig Salzsäure, noch durch Zusatz von viel Weingeist.

Zinnchlorür (in salzsaurer Lösung) fällt nicht Erythrochromchlorid (sic).

Festes Jodkalium, in reichlicher Menge zugesetzt, scheidet einen bräunlich rothen Niederschlag von kleinen, flachen, schief abgeschnittenen Nadeln ab.

Unterschwefelsaures Natron fällt nicht. Auch die weit concentrirtere, gesättigte Lösung des Bromids wird durch gesättigtes unterschwefelsaures Natron weder sogleich, noch beim Schütteln gefällt. Nach längerem (24stündigen) Stehen aber erscheinen ziemlich grosse, schöne carmoisinrothe Krystalle des normalen Erythrodithionats.

Pyrophosphorsaures Natron giebt einen hellviolettrothen, amorphen Niederschlag, im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich.

Chromsaures Kali fällt nicht, aber dichromsaures Kali giebt auch in ganz verdünnten Lösungen einen rothgelben Niederschlag, der beim Schütteln käsig-voluminös wird.

Erythrochrombromid, $(HO).[Cr_2, 10NH_3].Br_5, H_2O$.

Wird aus Rhodochlorid ganz wie Erythronitrat dargestellt, nur wird die roth gewordene Lösung statt mit verdünnter Salpetersäure, unter guter Abkühlung mit $1^1/_2$ bis 2 Vol. conc. Bromwasserstoffsäure gefällt. Hierbei wird fast alles Chrom als schön carmoisinrothes, krystallinisches Erythrochrombromid abgeschieden. Doch enthält der Niederschlag, auch nach langem Waschen mit verdünnter Bromwasserstoffsäure (1:2) und dann mit Weingeist Spuren von

Chlor. Löst man aber das lufttrockne Salz in wenig kaltem Wasser (das Salz ist sehr leicht löslich) und versetzt die Lösung unter gutem Abkühlen mit 2 Vol. conc. Bromwasserstoffsäure, so wird es wieder, und zwar chlorfrei, fast vollständig abgeschieden. Die Fällungen und Auswaschungen, sowie das Trocknen sind bei künstlichem Lichte auszuführen. Da beide Fällungen fast vollständig sind, wird fast die volle theoretische Ausbeute erhalten.

Das Salz zeigt sich unter dem Mikroskop als aus langen, flachen, schief abgeschnittenen, oftmals zerklüfteten Nadeln bestehend. Neben Vitriolöl verliert das lufttrockne Salz allmählich alles Wasser und erleidet dann nur einen unerheblichen Gewichtsverlust bei 100°.

0,3671 Grm. (bei 100°, wo das lufttrockne 3,1 Proc. verlor) gaben 0,0818 Grm. Cr_2O_3.

0,4074 Grm. (neben Vitriolöl, wo das lufttrockne 2,91 Proc. verlor) lieferten nach Kochen mit Natron u. s. w. 0,5555 Grm. AgBr (= 58,02 Proc. Br), welche in 0,4236 Grm. AgCl (= 57,97 Proc. Br) verwandelt wurden.

0,4844 Grm. (lufttr.) verloren neben Vitriolöl 0,0117, bei 100° noch 0,0018, und ergaben 0,1048 Grm. Cr_2O_3.

0,5329 Grm. (lufttr.) verloren neben Vitriolöl 0,0129 Grm. und verbrauchten nach Kochen mit Natron u. s. w. 37,0 Ccm. $^1/_{10}$ normaler Silberlösung.

0,5100 Grm. (lufttr.) verloren neben Vitriolöl 0,0148 Grm. und ergaben 86,6 Ccm. Stickstoff, feucht gemessen bei 764,7 Mm. u. 14,3°.

	Wasserfrei.	Rechnung.	Gefunden.				
10 N	140	20,23	—	—	—	—	20,20
2 Cr	105	15,17	15,29	—	15,27	—	—
5 Br	400	57,80	—	58,00	—	58,00	—
Rechn. f. $1H_2O$ im lufttr.	18	2,53	3,10	2,91	2,79	2,52	2,90

Das neben Vitriolöl getrocknete Salz ist noch leicht in Wasser löslich und zeigt die Reactionen der Erythrosalze (u. A. den schönen, krystallinischen Niederschlag mit Ferridcyankalium); es löst sich mit rother Farbe in Ammon, und diese Lösung giebt mit unterschwefelsaurem Natron basisches Erythrodithionat (S. 412). Aber nach 24stündigem Erhitzen auf 100° geht das neben Vitriolöl getrocknete Salz ohne erheblichen Gewichtsverlust (vergl. oben bei den Analysen) in

Rhodochrombromid über, ist daher viel schwerer löslich in Wasser geworden und zeigt alle Reactionen des letztgenannten Salzes. Diese merkwürdige Umbildung ist eine fast absolut vollständige. Indessen entsteht immer eine ganz geringe Menge Chromoxychlorid als Pseudomorphosen nach dem Erythrobromid. Von der Bildung dieser Verbindung rührt sicherlich der geringe Gewichtsverlust her, welchen das über Vitriolöl getrocknete Erythrobromid bei 100° erleidet. Ob aber die Bildung des Chromoxychlorids von einer Verunreinigung des Erythrobromids herrührt, hat sich nicht nachweisen lassen. Jedenfalls kann eine solche nur sehr wenig betragen.

Das Erythrobromid löst sich im Gegensatz zu dem isomeren Rhodobromid äusserst leicht in kaltem Wasser, mit tief carmoisinrother Farbe und neutraler Reaction. Die Lösung zeigt in allem Wesentlichen die Reactionen des Nitrats. Jedoch wird sie sehr bald und fast vollständig durch Wasserstoffplatinchlorid gefällt (vergl. Erythrochromplatinchlorid, S. 408). Mit mehreren Volumen verdünnter Salpetersäure scheidet sie annähernd vollständig das Nitrat, jedoch bromhaltig, ab; dasselbe lässt sich reinigen durch Auflösen in kaltem Wasser und wiederholte Fällung mit verdünnter Salpetersäure. Die wässrige Lösung des Bromids zersetzt sich beim Kochen unter Ammoniakentwicklung und Abscheidung von Chromoxydhydrat. Durch Zusatz von sehr wenig Bromwasserstoffsäure wird der vollständigen Zersetzung vorgebeugt, das Salz geht aber dann theilweise in Roseochrombromid über. Versetzt man die conc. wässrige Lösung des Bromids mit 2 Vol. conc. Bromwasserstoffsäure, so scheidet es sich fast ganz vollständig in unverändertem Zustande ab; erwärmt man aber ein Gemisch des Salzes mit starker Bromwasserstoffsäure einige Zeit auf dem siedenden Wasserbade, so wird das Salz vollständig in Bromopurpureochrombromid (gef. 97 bis 98 Proc. der berechneten Menge) verwandelt. Die obenstehende Flüssigkeit ist fast ganz farblos. Das Purpureosalz wurde auf dieselbe Weise wie bei Rhodobromid (S. 325) identificirt. Das daraus dargestellte Bromonitrat enthielt 23,20 Proc. Brom (Rechn. 23,43). Schon hieraus folgt, dass

das Salz wenigstens 10 At. Ammoniak enthält. Gegen Silbersalze verhalten sich alle fünf Bromatome des Erythrobromids gleich. Silbernitrat scheidet in der Kälte alles Brom als Bromsilber ab. Wird das Salz mit frisch gefälltem und gewaschenem Chlorsilber und mit Wasser geschüttelt, so wird Bromsilber gebildet, und das Filtrat enthält bromfreies Erythrochlorid; denn der daraus wie gewöhnlich (nach Kochen mit Natron u. s. w.) erhaltene Silberniederschlag gab keine Bromreaction mit Aether und Chlorwasser, und 0,548 Grm. davon änderten ihr Gewicht nicht beim Glühen in trocknem Chlor. Dagegen zeigt das Verhalten des Salzes gegen Alkalien, dass das eine Bromatom auf eigenthümliche Weise gebunden ist. Das Salz löst sich nämlich mit Leichtigkeit in Ammon mit intensiver Carmoisinfarbe, und aus dieser Lösung scheidet vorsichtig zugesetzter Weingeist basisches Erythrobromid (S. 409), welches nur 4 At. Brom enthält, während 1 At. als Bromammonium gelöst bleibt.

Die conc. Lösung des Erythrobromids wird nicht durch salpetrigsaures Natron gefällt. Auch gelingt es nicht, durch Zusatz von Säuren daraus ein Xanthosalz oder ähnliches zu erhalten. Dagegen scheint sich durch Zusatz von conc. Bromwasserstoffsäure zu der mit reichlich salpetrigsaurem Natron versetzten conc. Lösung ein orangegelbes, leicht wieder in Erythrobromid übergehendes krystallinisches Perbromid zu bilden.

Mit frisch gefälltem und gewaschenem Silberoxyd und Wasser geschüttelt, liefert Erythrobromid sogleich eine rothe alkalische Flüssigkeit, die Erythrochromhydrat enthält; denn wird sie sofort in sehr überschüssige verdünnte Salpetersäure einfiltrirt, so scheidet sich bei kurzem Stehen Erythronitrat, durch alle Reactionen erkennbar, und zwar ziemlich vollständig ab. Die Lösung des Erythrohydrates enthält Silberoxyd, welches hier auffallend schnell reducirt wird unter Abscheidung von schwarzem Silber, zum Theil als Spiegel. Wird die Flüssigkeit jetzt wieder durch das Silberoxyd filtrirt, so wird letzteres stark reducirt; das Filtrat ist intensiv rothgelb gefärbt, riecht stark nach Ammoniak und enthält nun, ausser grösseren Mengen gelösten Silber-

oxyds, Chromsäure[1]) und Roseochrom. Denn nach Abscheidung des Silberoxyds durch sehr wenig überschüssige verdünnte Salzsäure wird ein Filtrat erhalten, das mit Bleiacetat reichlich Bleichromat liefert, mit Ferridcyankalium reichlich Roseochromferridcyanid in den gewöhnlichen Formen dieses Salzes, und beim Kochen mit conc. Salzsäure und ein paar Tropfen Weingeist Aldehydgeruch und Chloropurpureochromchlorid erzeugt; beim Erkalten scheidet sich letzteres Salz vollständig ab, und die obenstehende Flüssigkeit ist grün von Chromchlorid, durch die Reduction der Chromsäure gebildet. Das rothgelbe Filtrat enthält folglich sogleich Roseochromchromat, das gelöste Silberoxyd wird aber fortwährend reducirt, so dass auch das Roseochrommolekül allmählich zersetzt wird.[2])

Erythrochromsulfat, $(HO.Cr_2, 10NH_3)_2, 5SO_4$.

Wird leicht erhalten beim Auflösen von 2 Grm. Erythrobromid in möglichst wenig Wasser, Versetzen mit 20 Ccm. verdünnter Schwefelsäure (von etwa 17 Proc. H_2SO_4) und dann in Antheilen mit $^1/_4$ Vol. Weingeist. Hierbei wird so zu sagen alles Salz als blasscarmoisinrother Niederschlag von ehr kleinen Nadeln abgeschieden und wird mit einem Gemisch von 4 Vol. Wasser mit 1 Vol. Weingeist von 90° Tr. säurefrei gewaschen. Lufttrocken verliert es nur Spuren hygroskopischen Wassers neben Vitriolöl; bei 100° aber zersetzt es sich unter erheblichem Gewichtsverlust und wird lila. Fast unlöslich in Wasser.

0,326 Grm. (neben Vitriolöl) lieferten nach anhaltendem Glühen an der Luft 0,093 Grm. Cr_2O_3.

0,3215 Grm. (desgl.) ergaben nach Kochen mit Natron u. s. w. 0,3541 Grm. $BaSO_4$.

---

[1]) Die grüne Lösung des Chromoxydnatrons reducirt Silberoxyd unter Bildung von chromsaurem Natron. Hieraus darf geschlossen werden, dass Erythrochromhydrat Hydroxyl, an Chrom gebunden, enthält.

[2]) Wird Chloropurpureochromchlorid mit Silberoxyd und Wasser behandelt, so entsteht bekanntlich Roseochromhydrat. Wird aber die Lösung des letzteren wiederholt durch das Silberoxyd filtrirt, so bildet sich auch hier Roseochromchromat.

Neben Vitriolöl.		Rechnung.	Gefunden.
4 Cr	210	19,74	19,58
5 SO_3	400	37,60	37,82

Erythrochromchloridjodid,

$$(HO).[Cr_2, 10\,NH_3]\cdot{}^{Cl}_{J_4}, H_2O.$$

Conc. wässriges Erythrobromid giebt, wenn man darin reichlich festes Jodkalium auflöst, eine annähernd vollständige, krystallinische Fällung, aus mikroskopischen kurzen, wohl ausgebildeten Prismen bestehend, welche an den Enden häufig schwach geklüftet erscheinen, häufig durch eine sehr flache Pyramide begrenzt sind. Der Niederschlag ist ein bromhaltiges Jodid. Ganz ähnlich, nur in kleineren Krystallen, zeigt sich das chlorhaltige Erythrobromid, welches aus der roth gewordenen ammoniakalischen Lösung von Rhodochlorid, durch Fällen mit conc. Jodwasserstoffsäure unter gutem Abkühlen und Waschen mit verdünnter Jodwasserstoffsäure, dann mit starkem Weingeist, erhalten wird. Auch in Weingeist von 96° Tr. ist die Verbindung nicht ganz unlöslich. Sie verliert 1 Mol. Wasser neben Vitriolöl, dann äusserst wenig mehr bei 100°. Bei dieser Temperatur wird sie zu Rhodosalz.

0,4088 Grm. (bei 100°) gaben 0,0753 Grm. Cr_2O_3.

0,5283 Grm. (neben Vitriolöl) lieferten 0,6915 Grm. Ag (ClJ), die in 0,4640 Grm. AgCl verwandelt wurden.

Wasserfrei.		Rechnung.	Gefunden.
2 Cr	105	12,57	12,64
4 J	508	60,81	59,50
1 Cl	35,5	4,25	4,07

Erythrochromplatinchlorid,

$$(HO.Cr_2, 10\,NH_3)_2, 5\,PtCl_6, 10\,H_2O.$$

Versetzt man die kalt gesättigte Lösung des Erythronitrats mit Wasserstoffplatinchlorid (1:20) im Ueberschuss, so entsteht, auch beim Stehen, kein Niederschlag; wird aber auch nur ganz wenig Weingeist zugesetzt, so scheidet sich obige Verbindung fast ganz vollständig aus als krystallini-

scher, hell chocoladenbrauner Niederschlag von dünnen, mit dem blossen Auge deutlich unterscheidbaren Nadeln. Das einmal abgeschiedene Salz ist in kaltem Wasser fast ganz unlöslich, wird damit gewaschen und an der Luft getrocknet. Sonderbar genug verhält sich das Erythrochlorid ganz anders gegen Platinchlorid. Eine ziemlich concentrirte Lösung des Salzes (aus Erythrobromid, Chlorsilber und Wasser dargestellt) giebt mit Wasserstoffplatinchlorid fast augenblicklich einen ziegelrothen, krystallinischen Niederschlag, von obigem ganz verschieden, indem er aus Kreuzen und Sternen farrenkrautähnlicher Aggregate besteht. Aber wäscht man diesen Niederschlag mit Wasser aus, so verwandelt er sich allmählich in die chocoladenfarbenen Nadeln. Die ersten Filtrate, welche noch überschüssiges Platinchlorid enthalten, geben auf Zusatz von wenig Weingeist das nadelförmige Salz. Später werden aber rein rothe Filtrate erhalten, welche erst nach Zusatz von Platinchlorid durch wenig Weingeist gefällt werden. Wird das Salz nun unter häufig gewechseltem Wasser 24 Stunden stehen gelassen, so ist die Umbildung eine vollständige, und die Filtrate geben mit Platinchlorid und wenig Weingeist eine erhebliche Menge nadeliges Salz. Aus allen Filtraten zusammen wurde etwa $^1/_4$ der Menge des umgebildeten Salzes erhalten. Hieraus muss gefolgert werden, dass das aus der concentrirten Erythrochloridlösung ursprünglich gebildete Salz $(HO).[Cr_2, 10NH_3]\begin{matrix}\cdot Cl\\ \cdot 2PtCl_6\end{matrix}$ war, und dass dieses Salz durch Wasser in folgender Weise zerlegt wurde:

$$5\left([HO.Cr_2, 10NH_3]\begin{matrix}\cdot Cl\\ \cdot 2PtCl_6\end{matrix}\right) = HO.[Cr_2, 10NH_3].Cl_5 + 2([HO.Cr_2, 10NH_3]_2.5PtCl_6).$$

Hierfür spricht ferner, dass eine hinlänglich verdünnte Erythrochloridlösung nicht durch Platinchlorid, ausser nach Zusatz von Weingeist, gefällt wird, und dass hierbei sofort die chocoladenbraunen Nadeln gebildet werden. Wegen der grösseren Schwerlöslichkeit des Nitrats kommt ein platinchloridärmeres Salz hier gar nicht zur Bildung. Dass das

nadelige Salz eine Erythroverbindung ist, wird leicht erwiesen; denn beim Schütteln mit verdünnter Salpetersäure geht Wasserstoffplatinchlorid in die Lösung, während Erythronitrat krystallinisch zurückbleibt, welches nach Waschen mit Weingeist und Trocknen an der Luft durch alle Reactionen nachweisbar ist. Das Platindoppelsalz enthält $10\,H_2O$, wovon $^4/_5$ neben Vitriolöl entweichen, das übrige bei 100°.

0,5135 Grm. (aus dem Nitrat; lufttr.) verloren neben Vitriolöl in 72 Stunden 0,0247 Grm., dann nicht mehr, und hinterliessen bei vorsichtigem Glühen an der Luft 0,2345 Grm. Cr_2O_3 + Pt.

0,5225 Grm. (desgl.) verloren bei 100° 0,0349 Grm. und ergaben nach Schmelzen mit Soda und wenig Salpeter 0,181 Grm. Pt und 0,7704 Grm. AgCl.

0,4329 Grm. (aus dem Chlorid; lufttr.) verloren bei 100° 0,0290 Grm. und lieferten 0,1986 Grm. Cr_2O_3 + Pt.

0,5106 Grm. (desgl.) verloren neben Vitriolöl in 72 Stdn. 0,0252 Grm., dann nichts mehr, ergaben 0,1758 Grm. Pt und verbrauchten 52,9 Ccm. $^1/_{10}$ $AgNO_3$.

Bei 100°.	Rechnung.	Gefunden.	
		1 u. 2.	3 u. 4.
$2Cr_2O_3 + 5Pt$	49,11	48,92	49,17
$5Pt$	37,51	36,89	36,85
$30Cl$	40,36	38,85	39,42
$4Cr$	7,96	8,25	8,45
Das gewäss. verliert bei 100° $10H_2O$	6,38	6,64	6,70
Neben Vitriolöl $8H_2O$	5,11	4,81	4,94

VII. Ueber die basischen Erythrochromsalze.

Dieselben verhalten sich zu den Erythrosalzen genau wie die basischen Rhodosalze zu den normalen. Sie sind gewöhnlich carmoisinroth und finden sich in den roth gewordenen Lösungen der Rhodosalze in Ammoniak.

Basisches Erythrochrombromid,

$$(HO).[Cr_2, 10NH_3]\cdot{}^{Br_4}_{OH}, H_2O.$$

Das Erythrobromid löst sich sehr leicht in verdünntem Ammoniak mit intensiv dunkelcarminrother Farbe. Versetzt man diese Lösung mit Weingeist bis zur bleibenden Trü-

bung, so scheiden sich sehr bald Krystalle des basischen Salzes ab, und indem man jetzt unter Umrühren Weingeist in Antheilen zusetzt, erhält man schliesslich eine fast vollständige Fällung des basischen Salzes. Auch die roth gewordene Lösung des Rhodobromids in überschüssigem verdünntem Ammoniak liefert in gleicher Weise dasselbe Salz. (Ganz so kann auch das basische Erythrochlorid aus der roth gewordenen ammoniakalischen Rhodochloridlösung krystallinisch erhalten werden.) Das Salz bildet schön violettrothe, stark glänzende Krystallblätter, die nicht selten Centimeterlänge erreichen und unter dem Mikroskop als flache, gewöhnlich schief abgeschnittene, gestreifte und hohlmeiselförmig ausgekehlte Nadeln erscheinen. Ihr Wasser entweicht neben Vitriolöl. Bei 100° tritt Zersetzung und erheblicher Gewichtsverlust ein.

0,2918 Grm. (lufttr.) ergaben 0,0700 Grm. Cr_2O_3.

0,4085 Grm. (desgl.) lieferten 0,4732 Grm. AgBr.

0,4226 Grm. (2. Darst. lufttr.) verloren in 48 Stunden neben Vitriolöl 0,0125 Grm. und verbrauchten 26,1 Ccm. $^1/_{10}$ normaler Silberlösung.

0,3037 Grm. (desgl.) lieferten 0,0724 Grm. Cr_2O_3.

An der Luft.		Rechnung.	Gefunden.	
2 Cr	105	16,23	16,44	16,35
4 Br	320	49,46	49,29	49,41
H_2O	18	2,78	—	2,96

Das Salz löst sich sehr leicht in Wasser mit carmoisinrother Farbe und ganz schwach alkalischer Reaction. Wird die Lösung mit Bromwasserstoffsäure schwach angesäuert, so bildet sich normales Erythrobromid, durch Zusatz von conc. Bromwasserstoffsäure unter Abkühlen fast ganz vollständig ausfällbar und nach Auswaschen mit Weingeist und nach Trocknen an der Luft durch alle Reactionen nachweisbar. Dagegen wird das basische Salz nicht durch Bromammonium in das normale übergeführt. Mit anderen Worten, die basischen Erythrosalze treiben nicht, wie die basischen Rhodosalze, Ammoniak aus Ammoniaksalzen aus. Versetzt man z. B. basisches Rhodobromid mit Salmiaklösung, so wird es zu normalem Rhodosalz, und die obenstehende Flüssigkeit

riecht stark nach Ammoniak. Wird dagegen Salmiak zu basischem Erythrobromid gesetzt, so reagirt die Flüssigkeit noch ebenso schwach alkalisch, wie vorher, und zeigt keine Spur von Ammoniakgeruch. Weil nun sowohl in den basischen Rhodo- als in den basischen Erythrosalzen das basische Hydroxyl an Chrom gebunden angenommen werden muss, und zwar schon in Folge der Darstellungsweise dieser basischen Salze, so scheint es sehr wahrscheinlich, dass das basische Hydroxyl in den basischen Rhodosalzen an einer anderen von den Valenzen des Chroms als in den basischen Erythrosalzen gebunden sei.

Die wässrige Lösung des basischen Erythrobromids verhält sich auf folgende Weise gegen einige Reagentien:

Weingeist fällt unverändertes Salz.

Unterschwefelsaures Natron fällt beim Schütteln und kurzem Stehenlassen annähernd vollständig schön carmoisinrothe Nadeln des basischen Dithionats.

Ferrocyankalium erzeugt sofort eine reichliche und sicherlich ganz vollständige, lilarothe, krystallinische Fällung, die unter dem Mikroskop als undeutliche, farrenkrautähnliche Aggregate erscheint.

Ferridcyankalium fällt nichts; nach Zusatz von verdünntem Ammoniak erscheint ein reichlicher, röthlich chamois gefärbter Niederschlag, aus selbst unter dem Mikroskop höchst undeutlich krystallinischen Aggregaten bestehend.

Chromsaures Kali fällt nicht.

Kaliumquecksilberbromid erzeugt einen dicken lilafarbenen Niederschlag von äusserst kleinen Nadeln.

Natriumplatinchlorid giebt einen reichlichen, ziegelrothen, selbst bei starker Vergrösserung nur körnig erscheinenden Niederschlag.

Basisches Erythrochromnitrat,

$$(HO).[Cr_2, 10NH_3]\cdot{}^{4NO_3}_{.OH}, 3^1/_2H_2O.$$

Wird genau wie das basische Bromid, nur mit Anwendung von Erythronitrat, dargestellt. Das Salz bildet glänzende, carmoisinrothe, mehrere Millimeter bis 1 Cm. lange,

dünne Blätter, die unter dem Mikroskop als spitze rhombische und sechsseitige Tafeln erscheinen. Beim Stehen auch in verschlossenen Gefässen und im Dunkeln wird es allmählich unter Ammoniakabgabe zersetzt. Neben Vitriolöl verliert das lufttrockne Salz langsam immer mehr an Gewicht (in 2 Monaten mehr als 10 Proc.), und zwar unter Zersetzung, denn dasselbe Präparat dieselbe Zeit in verschlossenem Gefässe und im Dunkeln aufbewahrt, war halbflüssig geworden und roch stark nach Ammoniak. Das lufttrockne Salz löst sich in kaltem Wasser mit rothvioletter Farbe. Die Lösung giebt mit unterschwefelsaurem Natron beim Schütteln und Stehenlassen das basische Dithionat; bei Zusatz von 4 Vol. verdünnter Salpetersäure scheidet sich fast vollständig das normale Erythronitrat ab und zeigt die gewöhnlichen Reactionen dieses Salzes.

0,4055 Grm. (frisch dargestellt und lufttrocken) gaben bei wiederholtem Abdampfen mit verdünnter Salzsäure und Glühen des Rückstandes an der Luft 0,0998 Grm. Cr_2O_3.

0,3605 Grm. (desgl., aber von anderer Darst.) gaben 0,0884 Grm. Cr_2O_3.

0,5165 Grm. (desgl.) gaben nach Kochen mit Barythydrat u. s. w. (S. 337) 0,3942 Grm. $BaSO_4$.

An der Luft.	Rechnung.		Gefunden.	
2 Cr	105	16,93	16,89	16,82
$2N_2O_5$	216	34,81	—	35,15

Basisches Erythrochromdithionat,

$$(HO).[Cr_2, 10NH_3]\cdot{}^{2S_2O_6}_{OH}, 2H_2O.$$

Dieses schöne Salz bildet sich, wie schon oben angegeben, aus den übrigen Salzen dieser Reihe durch Zusatz von unterschwefelsaurem Natron. Zur Darstellung verfährt man wie bei Gewinnung von Erythronitrat aus Rhodochlorid und fügt zu der roth gewordenen ammoniakalischen Lösung des letzteren Salzes unterschwefelsaures Natron. Hierbei entsteht sehr bald eine fast ganz vollständige Fällung des basischen Dithionats als fächerförmige Bündel ungemein schöner, dunkelviolettrother, glänzender, schief abgeschnittener Nadeln, die häufig mehr als Centimeterlänge erreichen. Nicht

selten scheiden sie sich als eine einzelne Drüse aus. Das Salz wird sogleich abfiltrirt und mit kaltem Wasser gewaschen. Das Waschwasser ist farblos und wird sehr bald chlorfrei. Die Krystalle sind chlorfrei. Es verdient bemerkt zu werden, dass das Salz auch erhalten wird, wenn man zu der conc. Lösung des Erythrobromids unterschwefelsaures Natron und dann wenig Natron setzt, wonach die Lösung dunkelcarmoisinroth wird und beim Schütteln sofort und fast ganz vollständig das basische Dithionat abscheidet. Bei zu viel Natron tritt tiefer gehende Zersetzung ein. Aus dieser Darstellungsweise folgt, dass die basischen Erythrosalze nicht mehr Ammoniak als die normalen enthalten; dass sie nicht weniger enthalten, folgt daraus, dass sie durch Säuren geradezu in die normalen übergehen.

0,3008 Grm. (lufttr.) lieferten bei anhaltendem und starkem Glühen 0,0689 Grm. Cr_2O_3.

0,4394 Grm. (desgl.) ergaben 0,6200 Grm. $BaSO_4$.

0,2597 Grm. (desgl.) gaben 46,5 Ccm. Stickstoff, feucht gemessen bei 766 Mm. Bar. und 15,5°.

0,4866 Grm. (desgl.) lieferten 0,1125 Grm. Cr_2O_3.

An der Luft.	Rechnung.		Gefunden.	
10 N	140	21,05	20,62	—
2 Cr	105	15,79	15,72	15,86
$2 S_2O_6$	320	48,12	48,42	—

Bei 100° verliert das lufttrockne Salz in ein paar Stunden 2 Mol. Wasser + 2 Mol. Ammoniak (Rechn. 10,52, gef. 10,45 und 10,48 Proc.), wird dabei, ohne seine Gestalt zu verändern, sehr schön violett und verliert jetzt sehr langsam, aber immer mehr an Gewicht unter tiefer gehender Zersetzung. Die violetten Pseudomorphosen sind in kaltem Wasser nicht, in kalter verdünnter Salzsäure ziemlich, in kalter conc. Salzsäure reichlich löslich mit tief violettrother Farbe. Aus dieser Lösung scheidet sich beim Stehen das Tetraminchromchlorid von Cleve, welches nach Waschen mit conc. Salzsäure, dann mit Weingeist und Trocknen an der Luft (bei künstlichem Licht) sich leicht in Wasser löst und beim Schütteln mit schwefelsaurem Ammon reichlich das entspre-

chende Chlorosulfat als rhombische Tafeln von etwa 80° und 100° abscheidet.[1])

Das basische Erythrodithionat löst sich nicht in reinem kalten Wasser, leicht aber bei Zusatz von ganz wenig verdünnter Salpeter-, Salz- oder Bromwasserstoffsäure. Aus diesen Lösungen scheiden conc. Bromwasserstoffsäure oder sehr überschüssige verdünnte Salpetersäure fast vollständig Erythrobromid oder Erythronitrat ab mit den gewöhnlichen Reactionen dieser Salze. Auch in ziemlich conc. Salmiaklösung löst sich das basische Dithionat; die Lösung reagirt völlig oder fast völlig neutral, zeigt keinen Ammoniakgeruch und liefert mit Ferridcyankalium nicht die für normale Erythrochromsalze charakteristische Reaction. Hier findet daher eine einfache Doppelzersetzung zu basischem Erythrochlorid und Ammoniumdithionat statt, während auch aus diesem Verhalten hervorgeht, dass die basischen Erythrosalze nicht Ammoniak aus Ammoniaksalzen auszutreiben vermögen.

VIII. Zur Theorie und Bildung der Chromammoniaksalze.

In allen Rhodo- und Erythrochromsalzen findet sich ein Hydroxyl, welches in eigenthümlicher Weise gebunden ist, und, so zu sagen, dem metallähnlichen Radical angehört. Dasselbe kann weder an pentavalentem Stickstoff, noch, als basisches Hydroxyl, an das Chrom gebunden sein; denn in beiden Fällen müsste es sich mit Säuren unter Bildung von Wasser umsetzen; in ersterem Falle müssten ausserdem die normalen Rhodo- und Erythrosalze den Charakter starker Basen haben, während sie im Gegentheil ihrem ganzen Verhalten nach als normale Salze erscheinen. Dies Hydroxyl muss daher als ganz analog mit den radicalen Chlor-, Brom- und Jodatomen der Purpureosalze aufgefasst werden; und dass die letzteren elektronegativen Radicale an das Chrom gebunden sind, kann nicht zweifelhaft erscheinen. Für

[1]) Vergl. oben S. 345 u. dies. Journ. [2] 20, 113.

die Kobaltammoniakverbindungen hat schon Blomstrand bestimmt eine solche Auffassungsweise dargelegt, obwohl wir nicht Kobaltoxydsalze kennen, die Aehnliches zeigen. Bekanntlich finden wir aber bei verschiedenen Chromoxydsalzen ein ganz analoges Verhalten. Ich will nur daran erinnern, dass das grüne gewässerte Chromchlorid, welches bei Gegenwart minimaler Mengen Chromchlorür aus dem unlöslichen violetten Chlorid entsteht, sowie das, welches aus Bleichromat, Salzsäure und Weingeist entsteht, beide verschiedenartig gebundenes Chlor enthalten, indem aus den kalten wässrigen Lösungen durch Silbersalpeter nur $^2/_3$ des Chlors, das übrige aber erst beim Kochen gefällt wird.

Ich habe diese Angabe Peligot's[1]) vollständig bestätigt gefunden für die aus dem violetten Chlorid mittelst Spuren Chlorürs ganz frisch bereitete Lösung; beim Stehen geht das gelöste Chromchlorid aber allmählich in eine andere Modification über, wo mehr und zuletzt fast alles Chlor schon in der Kälte gefällt wird, ganz so wie eine Lösung von Chloropurpureochromchlorid beim Stehen verhältnissmässig schnell in eine solche von Roseochlorid übergeht.

Wir schliessen daraus unbedenklich, dass auch das radicale Chlor, Brom und Jod in den Purpureosalzen und somit auch das radicale Hydroxyl in den Rhodo- und Erythrosalzen an das hexavalente Chromdoppelatom gebunden sind.

Fragen wir nun nach dem gegenseitigen Verhalten der Rhodo- und Erythrosalze, so finden wir zwei beachtenswerthe Umstände, die anzudeuten scheinen, dass sich diese zwei Reihen zu einander wie Purpureo- zu Roseosalze verhalten. Roseosalze entstehen bekanntlich aus Purpureosalzen bei Einwirkung von Alkalien; so liefern Chloropurpureokobalt- und Chloropurpureochromchlorid mit Silberoxyd und Wasser die Roseohydrate; so geben alle bekannten Purpureokobaltsalze beim Erwärmen mit Ammon Lösungen, welche nach Sättigung mit Säuren unter Abkühlung Roseosalze enthalten; und ganz auf die nämliche Weise liefern die Rhodosalze schon beim Stehen mit Ammoniak in der Kälte Lösungen,

[1]) Ann. Chim. Phys. [3] **12**, 533; **14**, 240.

welche nach Sättigung mit Säuren Erythrosalze enthalten. Ferner gehen fast alle Roseohaloïdsalze, sowohl in der Kobalt- als in der Chromreihe, und ebenfalls Roseokobaltnitrat beim Erwärmen auf 100°—110° in die isomeren Purpureosalze über; und ganz ähnlich gehen die Erythrohaloïdsalze bei 100° in die isomeren Rhodosalze über. Es könnte daher wohl natürlich erscheinen, z. B. Rhodochlorid als Hydroxylochloropurpureochromchlorid, Erythrochlorid als Hydroxylopurpureoroseochlorid aufzufassen; letzteres wäre somit eine gemischte Verbindung, zur Hälfte Hydroxylopurpureo-, zur Hälfte Roseosalz. Indessen sprechen entscheidende Gründe gegen eine solche Auffassungsweise. Das Rhodochlorid sollte hiernach ein radicales Chloratom enthalten, das wie in den Chloropurpureosalzen schwieriger als die übrigen durch Silbernitrat abscheidbar wäre; das Erythrochlorid sollte kein solches Chloratom enthalten. Aber eben in dieser wesentlichen Beziehung verhalten die Rhodo- und Erythrosalze sich gleich: in den Chloriden werden alle fünf Chloratome gleich leicht durch Silbernitrat, in den Bromiden alle fünf Bromatome gleich leicht selbst durch Chlorsilber angegriffen. Auch gegen Säuren zeigen die Rhodo- und Erythrosalze keinen nennenswerthen Unterschied. In beiden werden alle 5 Aeq. des elektronegativen Radicals fast gleich leicht gegen andere ausgetauscht. Weil aber das eine der zwei radicalen Aequivalente ein Hydroxyl, das andere ein Chloratom sei, könnte man möglicher Weise meinen, sie könnten gegenseitig ihren Purpureocharakter abschwächen. Dem ist jedoch nicht so. Theils sollte dies nur dem Chloratom, nicht aber dem Hydroxyl gelten, denn letztere zeigt eben die Eigenschaften, die von Purpureohydroxyl zu erwarten sind; theils kennen wir anderswo solche Doppelverbindungen, z. B. Raewsky's Hydroxylochloroplatindiammoniumnitrat, $\left.\begin{matrix}HO\\Cl\end{matrix}\right\}(Pt, 4\,NH_3).2\,NO_3$; dieselben zeigen aber nichts ähnliches: das Chloratom setzt sich eben so schwierig mit Silbersalzen um, wie die zwei Chloratome in Gros' Chloronitrat, $Cl_2.(Pt, 4\,NH_3).2\,NO_3$. Endlich sollten nach jener Auffassung die basischen Rhodosalze Dihydroxylopurpureo-

salze sein; die zwei Hydroxyle sind aber absolut verschieden: das eine wird mit grösster Leichtigkeit durch verdünnte Säuren mit elektronegativen Radicalen vertauscht, das andere gar nicht. Dagegen ist bei den übrigen bekannten Purpureosalzen sowohl in der Chrom- als in der Kobaltreihe kein merkbarer Unterschied der zwei radicalen elektronegativen Atome nachzuweisen.

Diejenige Auffassung, welche die Bildungsweise der Rhodo- und Erythroverbindungen wahrscheinlich machen könnte, wird somit durch die Eigenschaften der Verbindungen entschieden widerlegt.

Dagegen lässt sich darthun, dass die Rhodosalze sich in allem Wesentlichen halb wie Hydroxylopurpureo-, halb wie Roseosalze verhalten. Schon oben ist hervorgehoben, dass aus dem Rhodochlorid alle fünf Chloratome leicht und vollständig durch Silbersalze, und aus dem Bromid alle fünf Bromatome schon durch Chlorsilber abgeschieden werden. Ebenso verhalten sich alle sechs Chloratome im Roseochlorid, alle sechs Bromatome im Roseobromid. Dagegen zeigen die Rhodosalze das Eigenthümliche, dass 1 Aeq. elektronegatives Radical schon durch Einwirkung von Alkalien mit Hydroxyl vertauscht wird, ganz nach Art der schweren Metallsalze, und dass die so gebildeten basischen Salze ebenso leicht durch verdünnte Säuren in normale Rhodosalze übergehen. Ein solches Verhalten war früher für die Roseosalze nicht bekannt; ich will aber jetzt zeigen, dass es auch hier stattfindet. Die Roseosalze sowohl von Chrom wie von Kobalt lösen sich in Ammoniak leicht mit carmoisinrother oder violetter Farbe, und dass diese Lösungen basische Roseosalze enthalten, lässt sich kaum bezweifeln. Sie zeigen nicht mehr die gewöhnlichen Reactionen der Roseosalze; werden die Lösungen aber mit Säuren neutralisirt, so gehen die basischen Salze wieder in normale von den gewöhnlichen Reactionen über. Es gelingt sogar, sowohl in der Chrom- als in der Kobaltreihe solche basische Salze in reinem und krystallisirtem Zustande darzustellen.

Ueber basische Roseosalze.

Basisches Roseokobaltdithionat,

$$(Co_2, 10\,NH_3)\cdot\begin{matrix}(OH)_2\\ .\,2\,S_2O_6\end{matrix}, 4\,H_2O.$$

Kocht man 5 Grm. Nitratopurpureokobaltnitrat mit 60 bis 70 Ccm. verdünntem Ammon, so löst sich alles mit violetter Farbe, und die filtrirte, kalte Lösung enthält, wenn sie unter Abkühlung mit Säuren neutralisirt wird, gewöhnliche Roseosalze, welche je nach der Säure durch Ueberschuss derselben abgeschieden werden können. Versetzt man aber die ammoniakalische Lösung mit etwa 6 Grm. unterschwefelsaurem Natron in conc. Lösung, nimmt aus dem Gemisch eine Probe von 5 bis 10 Ccm. und versetzt letztere mit ein paar Tropfen Weingeist von 90° Tr., so scheidet sich ein ziemlich reichlicher krystallinischer Niederschlag von basischem Roseokobaltdithionat ab. Die herausgenommene Probe mit den Krystallen wird jetzt zu der Hauptflüssigkeit zurückgegeben, und bei fleissigem Umrühren und etwa einstündigem Stehenlassen[1]) erhält man eine reichliche Ausbeute des Salzes. Dasselbe bildet einen schön carmoisinrothen Niederschlag, aus glänzenden, rhomboïdalen Tafeln oder monoklinen Oktaëdern bestehend. Die überstehende Flüssigkeit wird scharf abgegossen, und der Niederschlag unter Saugen zuerst mit einem Gemisch von 1 Vol. Weingeist von 90° Tr. und 4 Vol. Wasser, dann mit Weingeist gewaschen und an der Luft getrocknet.

0,4931 Grm. (lufttrocken) verloren in 24 Stunden bei 100° 0,0491 Grm. und hinterliessen bei schwachem Glühen 0,2147 Grm. $CoSO_4$.

0,5140 Grm. (desgl.) verloren in 2 Stunden bei 100° 0,0514 Grm.

0,4861 Grm. (desgl.) gaben beim Kochen mit Natron u. s. w. 0,108 Grm. Co_3O_4 und nach Oxydation des Filtrates mit Salpetersalzsäure u. s. w. 0,6423 Grm. $BaSO_4$.

---

[1]) Bei längerem Stehen scheidet sich leicht Luteosalz ab.

	Rechnung.		Gefunden.	
$10\,NH_3$	170	23,81	—	—
$2\,Co$	118	16,53	16,57	16,88
S_2O_6	160	22,41	22,45	45,54
S_2O_6	160	22,41	—	
$2\,HO$	34	4,76	—	—
$4\,H_2O$	72	10,08	9,95	10,00
$(Co_2, 10\,NH_3)\begin{matrix}(OH)_2\\2\,S_2O_6\end{matrix}, 4\,H_2O$	714	100,00		

Das Salz löst sich schwierig in Wasser mit violettrother Farbe, leicht in ganz verdünnter Salzsäure mit rothgelber Roseochloridfarbe und geht hierbei in normales Roseosalz über, durch Ferridcyankalium und durch pyrophosphorsaures Natron nachgewiesen, welche beide vollständig und in den gewöhnlichen Formen fällen.[1]) In Salmiaklösung löst sich das Salz ebenfalls leicht, schon in der Kälte, und zwar unter Ammoniakentwicklung; es treibt somit Ammoniak aus Ammoniaksalzen aus. Bei 100° verliert das Salz 4 Mol. Wasser, wird aber sonst nicht verändert; selbst bei 125° erleidet es keine Zersetzung; es giebt noch beim Auflösen in ganz schwacher Salzsäure Roseochlorid von allen Reactionen des letzteren Salzes. Auf diese Weise kann somit Dihydroxylopurpureokobaltdithionat nicht erhalten werden.

Basisches Roseochromdithionat,

$$(Cr_2, 10\,NH_3)\cdot\begin{matrix}(OH)_2\\2\,S_2O_6\end{matrix}, 4\,H_2O,$$

wird ganz wie das vorhergehende Salz dargestellt, nur aus reinem Roseochrombromid, dessen conc. wässrige Lösung mit verdünntem Ammon versetzt wird, wobei die gelbe Farbe in tief carmoisinroth übergeht. Sowohl in Aussehen wie in Eigenschaften ist die Verbindung dem Kobaltsalz ganz ähnlich. Besonders liefert sie mit verdünnter Salzsäure Roseochromsalz, durch die gewöhnlichen Reagentien leicht nachweisbar, und treibt Ammoniak aus den Ammoniaksalzen aus. Bei 100° verliert sie 4 Mol. Wasser.

[1]) Dies. Journ. [2] 23, 236.

0,4653 Grm. (lufttrock.) verloren in einer Stunde bei 100° 0,0482 Grm., bei noch einstündigem Erhitzen auf 100° nichts mehr und lieferten nach Kochen mit Natron, Oxydation des Filtrates mit Salpetersalzsäure u. s. w. 0,6209 Grm. $BaSO_4$.

0,2667 Grm. (desgl.) gaben bei langem und heftigem Glühen 0,0586 Grm. Cr_2O_3.

	Rechnung.		Gefunden.
2 Cr	105	14,98	15,08
$2 S_2O_6$	320	45,65	45,83
$4 H_2O$	72	10,27	10,36

Es existiren somit basische Roseosalze, welche mit der Ausnahme, dass sie zwei basische Hydroxylatome enthalten, vollständig analog mit den basischen Rhodosalzen sind, und u. A. ebenso wie die letzteren Ammoniak aus Ammoniaksalzen austreiben. Hiernach glaube ich, dass es keinem Zweifel unterliegen kann, dass die Rhodosalze in allem Wesentlichen halb Hydroxylopurpureo-, halb Roseosalze sind.

Aber eben der Umstand, dass die Roseo- und Rhodosalze durch Ammoniak basische Salze liefern, welche jedoch durch Ammoniaksalze unter Freiwerden von Ammoniak wieder in normale Salze übergehen, so dass bei Gegenwart von einer hinreichenden Menge Ammoniaksalz die basischen Salze gar nicht zur Bildung kommen, deutet mit Sicherheit an, dass auch das basische Hydroxyl dieser Salze, sowie die entsprechenden Chloratome u. s. w. an Chrom, und nicht an fünfwerthigen Stickstoff gebunden sind. Denn wir finden ja genau entsprechende Verhältnisse bei der Magnesium-Zinkgruppe, zu welcher eben das Kobalt und das Chrom in den Oxydulsalzen gehören. Die Salze aller dieser Metalle werden durch Ammoniak gefällt, aber die gebildeten Hydrate zersetzen ihrerseits Ammoniaksalze unter Entwicklung von Ammoniak, so dass bei Gegenwart von hinreichendem Ammoniaksalz gar kein Niederschlag erscheint. Allerdings gilt solches von den Chromoxydulsalzen, aber mehrere Eigenschaften der letzteren finden sich auch bei den Oxydsalzen. So werden letztere bei Gegenwart von Ammoniaksalzen nur unvollständig durch Ammoniak gefällt, und unter günstigen Verhältnissen kann fast alles Chromoxydhydrat gelöst bleiben (siehe z. B. meine Darstellungsweise der Chromtetramin-

salze[1]); so finden wir die ausgeprägte Neigung der Salze der divalenten Zink-Kupfergruppe, sich mit Ammoniak zu verbinden, so die charakteristische Fähigkeit jener Metalle, schön krystallisirende Doppelsulfate mit den Metallen der Kalium-Ammoniumgruppe zu bilden, beim hexavalenten Dichrom wieder; z. B.:

$$\overset{II}{Cr}\begin{matrix}O.SO_2.OK\\O.SO_2.OK\end{matrix}, 6H_2O \quad \text{und} \quad \overset{VI}{Cr_2}\begin{matrix}O_2.SO_2\\O.SO_2.OK\\O.SO_2.OK\\O_2.SO_2\end{matrix}, 24H_2O,$$

während sowohl jene divalenten Metalle, wie das hexavalente Dichrom u. s. w. nur wenig geneigt sind, entsprechende Salze mit den Metallen der Natrium-Silbergruppe zu bilden. Aber auch ganz andere Umstände zeigen deutlich, dass jene eigenthümlich sich verhaltende elektronegative Radicale der Roseo- und Rhodosalze an Chrom gebunden sind. Wären sie an pentavalenten Stickstoff gebunden, so würde sich allerdings das Verhalten der basischen Salze gegen Ammoniaksalze sehr leicht verstehen, aber dass die normalen Salze durch Einwirkung von Ammoniak in basische übergehen sollten, sehr unwahrscheinlich sein, denn die Metallammoniumhydrate sind sämmtlich weit stärkere Basen wie Ammoniak. Das einzige, mir bekannte Beispiel unter den Metallammoniakverbindungen, wo anscheinend etwas Aehnliches stattfindet, ist bei den Diplatinammoniumsalzen von Cleve[2]), welche durch Einwirkung von Ammoniak in ganz eigenthümliche Anhydride von basischen Salzen übergehen. Diese Verbindungen enthalten jedoch mehrere Unklarheiten und sind sicherlich in anderer Weise zu deuten.[3])

Auch das übrige Verhalten der Roseosalze zeigt in dieselbe Richtung. So finden wir, dass Roseochrombromid mit Platinbromid $(Cr_2.10NH_3)\begin{matrix}Br_2\\2PtBr_6\end{matrix}, 4H_2O$ bildet, und ich

[1]) Dies. Journ. [2] **20**, 111.

[2]) Nova Acta Reg. Soc. Scient. Upsal. [3] **6**, V, 1866, 50, 90 u. besonders Vetensk. Akad. Handlingar N. F. **7**, No. 7. 1869.

[3]) Vielleicht ist z. B. das Anhydrid vom basischen Jododiplatindiammonium-Nitrat nicht, wie Cleve annimmt:

kann hinzufügen, dass Roseokobaltchlorid analog

$$(Co_2, 10\,NH_3)\begin{matrix}Cl_2\\2\,PtCl_6\end{matrix}, 4\,H_2O,$$

Roseokobaltnitrat $(Co_2, 10\,NH_3)\begin{matrix}2\,NO_3\\2\,PtCl_3\end{matrix}, 4\,H_2O$ erzeugt; ferner hat Christensen gezeigt, dass das Roseobromid mit

---

$$\overset{VI}{Pt_2}\begin{cases}J\\NH_3.NH_3.NO_3\\NH_3.NH_2\\NH_3.NH_2\\NH_3.NH_3.NO_3\\J\end{cases}, \text{ sondern } \overset{IV}{Pt}\begin{cases}J\\NH_3.NH_3.NO_3\\NH_3.NH\end{cases} \quad (1)$$

und bildet mit Salpetersäure nicht:

$$\overset{VI}{Pt_2}\begin{cases}J\\NH_3.NH_3.NO_3\\NH_3.NH_3.NO_3\\NH_3.NH_3.NO_3\\NH_3.NH_3.NO_3\\J\end{cases}, \text{ sondern } \overset{IV}{Pt}\begin{cases}J\\NH_3.NH_3.NO_3\\NH_3.NO_3\\NH_2\end{cases}.$$

So erklärt sich wenigstens, dass (1) aus Jodoplatindiammonium-Nitrat bei Einwirkung von Ammoniak entsteht:

$$Pt\begin{cases}J\\NH_3.NH_3.NO_3\\NH_3.NH_3.NO_3\\J\end{cases}+2NH_3 = Pt\begin{cases}J\\NH_3.NH_3.NO_3\\NH_3.NH\end{cases}+NH_4.NO_3+NH_4J,$$

und dass es mit Salzsäure ohne Gasentwicklung, ja selbst mit Salmiaklösung unter Freiwerden von Ammoniak, in Jodochloroplatindiammoniumchlorid übergeht:

$$Pt\begin{cases}J\\NH_3.NH_3.NO_3\\NH_3.NH\end{cases}+3HCl = Pt\begin{cases}J\\NH_3.NH_3.Cl\\NH_3.NH_3.Cl\\Cl\end{cases}+HNO_3$$

$$Pt\begin{cases}J\\NH_3.NH_3.NO_3\\NH_3.NH\end{cases}+3NH_4Cl = Pt\begin{cases}J\\NH_3.NH_3.Cl+NH_4.NO_3\\NH_3.NH_3.Cl+2NH_3\\Cl\end{cases},$$

Reactionen, welche mit Cleve's Formeln ganz unvereinbar sind. Das ganze übrige Verhalten jener Salze erklärt sich eben so leicht mit obigen, wie mit Cleve's Formeln.

chromsaurem Kali die Verbindung: $(Cr_2, 10NH_3)\begin{matrix}Br_2\\2CrO_4\end{matrix}, 2H_2O$ liefert. Die Luteosalze sind sicherlich die einzigen, in welchen alle Valenzen des hexavalenten Doppelchromatoms mit Ammoniak verbunden sind; in Uebereinstimmung hiermit bilden sie Platindoppelsalze mit 3 At. Platin, und keine basischen Salze durch Einwirkung von Ammon. Auch der Umstand, dass wohl Purpureo- und Roseo-, nicht aber Luteosalze von Kobalt durch Ferrocyankalium zu Verbindungen von divalentem Kobalt reducirt werden, deutet bestimmt in dieselbe Richtung.

Indessen enthalten ja auch die Erythrochromsalze ausser dem Purpureohydroxyl ein eigenthümlich gebundenes Aequivalent elektronegatives Radical, das sich in den meisten Beziehungen dem der Rhodosalze analog verhält, und u. A. auch durch Einwirkung von Ammon mit Hydroxyl vertauscht wird. Die so gebildeten basischen Erythrochromsalze haben aber keineswegs dieselben stark alkalischen Eigenschaften, wie die basischen Rhodosalze; sie vermögen nicht Ammoniak aus den Ammoniaksalzen auszutreiben. In diesen Beziehungen zeigen die Erythrosalze somit die gewöhnlichen Eigenschaften der Chromoxydsalze, und wir haben keinen Grund zu bezweifeln, dass jenes eigenthümlich gebundene Aequivalent elektronegativen Radicals an Chrom gebunden sei. Wäre es an pentavalenten Stickstoff gebunden, so müssten die basischen Salze nothwendig weit stärkere basische Eigenschaften haben.

Aus dem hier Entwickelten scheint somit genügend sicher zu folgen, dass wir bei dem hexavalenten Doppelchromatom drei verschiedenartige Valenzen haben. Nehmen wir an, was ja aus vielen Gründen wahrscheinlich sein dürfte, u. A. eben auch aus der Existenz der Rhodo- und Erythrochromsalze, dass $\overset{VI}{Cr_2}$ durch Vereinigung zweier tetravalenter Chromatome entstanden ist; nennen wir die nach aussen wirkenden Valenzen derselben α, β, γ, und lassen wir ferner α diejenige Valenz bezeichnen, an welcher die radicalen Atome Chlor u. s. w. in den Purpureosalzen, β diejenige, an

welcher das basische Hydroxyl in den basischen und die entsprechenden elektronegativen Radicale in den normalen Rhodosalzen, und γ diejenige, an welcher die entsprechenden Radicale in den Erythrosalzen gebunden sind, so erhalten wir folgende Symbole:

$$\begin{matrix}\mathrm{Cl}\,\alpha\\ \mathrm{Cl}\,\alpha\end{matrix}\mathrm{Cr_2}[10\mathrm{NH_3}].\mathrm{Cl_4} \qquad \begin{matrix}\mathrm{Cl}\,\beta\\ \mathrm{Cl}\,\beta\end{matrix}\mathrm{Cr_2}[10\mathrm{NH_3}].\mathrm{Cl_4}$$

Chloropurpureochlorid — Roseochlorid

$$\begin{matrix}(\mathrm{HO})\,\alpha\\ \mathrm{Cl}\,\beta\end{matrix}\mathrm{Cr_2}[10\mathrm{NH_3}].\mathrm{Cl_4} \qquad \begin{matrix}(\mathrm{HO})\,\alpha\\ \mathrm{Cl}\,\gamma\end{matrix}\mathrm{Cr_2}[10\mathrm{NH_3}].\mathrm{Cl_4}$$

Rhodochlorid — Erythrochlorid.

Aus dem ganzen Verhalten dieser Verbindungen lässt sich ferner mit grosser Wahrscheinlichkeit entnehmen, dass die zwei Chromatome in den Purpureo- und Roseosalzen symmetrisch verbunden sind, d. h. dass das eine derselben mit genau denselben Angriffspunkten nach aussen wirkt wie das andere; in den Rhodo- und Erythrosalzen dagegen unsymmetrisch, d. h. dass die nach aussen wirkenden Angriffspunkte des einen Chromatoms theilweise verschieden von denen des anderen sind. Dass solche Verhältnisse, welche Blomstrand[1]) mit genialem Scharfblick vorausgesehen hat, hier stattfinden, lässt sich kaum bezweifeln; besonders verdient auch hervorgehoben zu werden, dass die Rhodo- und Erythrosalze sehr leicht in Roseo- und Purpureosalze übergehen, während die umgekehrten Metamorphosen sich in keiner Weise vollziehen zu lassen scheinen; denn dass die symmetrische Constitution die stabilere sei, ist im Voraus anzunehmen.

Noch erübrigt es, die Bildungsweise dieser Verbindungen näher in's Auge zu fassen, um auch dadurch ihre Constitution kennen zu lernen. Wir erinnern daran, dass sie durch Oxydation von Chromchlorür-Ammoniak und ähnlichen Verbindungen entstehen. Das Chromchlorür-Ammoniak ist allerdings nur in Lösung bekannt und wegen seiner ausserordentlichen Neigung, sich zu oxydiren, vielleicht

[1]) Chemie der Jetztzeit, S. 309.

kaum in reinem Zustande darstellbar. Man darf aber sicher annehmen, dass die dunkelblaue Lösung des Chromchlorürammoniaks in Analogie mit

$CoCl_2, 6NH_3$ $CoBr_2, 6NH_3$ $CoJ_2, 6NH_3$
$NiCl_2, 6NH_3$ $NiBr_2, 6NH_3$ $NiJ_2, 6NH_3$
$FeCl_2, 6NH_3$

eine Verbindung, $Cr_2Cl_2, 6NH_3$, enthält. Wie solche Verbindungen aufzufassen sind, wird am deutlichsten klar aus dem chemischen Verhalten eines der am besten bekannten Salze dieser Art, ich meine das blaue schwefelsaure Kupferoxydammoniak. Die einigermaassen concentrirte und, um Zersetzung vorzubeugen, mit Ammoniak versetzte Lösung dieses Salzes giebt mit unterschwefelsaurem Natron: $(4NH_3, Cu)S_2O_6$; mit festem Jodkalium: $(4NH_3, Cu)J_2$; mit Jod in Jodkalium: $(4NH_3, Cu)J_2.J_4$; mit Ammonium-Thalliumjodid: $(4NH_3, Cu)J_2, 2TlJ_3$; mit Kaliumquecksilberjodid je nach den Umständen: $(4NH_3, Cu)J_2, HgJ_2$ oder $(4NH_3, Cu)J_2, 2HgJ_2$, mit Ammoniumplatinchlorür: $(4NH_3, Cu)Cl_2, PtCl_2$, und ich kann hinzufügen, mit Natriumplatinchlorid: $(4NH_3, Cu)Cl_2, PtCl_4, 2H_2O$. Alle diese Verbindungen sind schwer löslich und krystallinisch. Da nun auch alle stabileren Metallammoniaksalze eben mit jenen Reagentien schwer lösliche und krystallinische Niederschläge erzeugen, und da ferner das Hydrat $(4NH_3, Cu).(OH)_2$ stark alkalisch und ätzend ist, so kann es keinem Zweifel unterliegen, dass das schwefelsaure Kupferoxydammoniak und ähnliche Verbindungen den beständigeren Metallammoniaksalzen völlig analog aufzufassen sind. Aus dem magnetischen Verhalten solcher Verbindungen hat allerdings Wiedemann, was F. Rose[1]) hervorhebt, die entgegengesetzte Folgerung gezogen; es muss aber hierzu bemerkt werden, dass Wiedemann hier Kobaltoxydulsalze mit Kobaltoxydammoniaksalzen vergleicht, und dass solche Verbindungen nicht übereinstimmende magnetische Eigenschaften zeigen, kann nicht wundern. Dasselbe ist ja bei den Kupferoxydul- und Kupfer-

[1]) Untersuch. üb. ammoniak. Kobaltverbindgn. Heidelberg 1871, S. 28.

oxydsalzen, bei den Eisenoxydul- und Eisenoxydsalzen der Fall. Jedenfalls glaube ich, dass man in obigem analogen chemischen Verhalten hinreichend Grund hat, jene Ammoniakverbindungen von demselben allgemeinen chemischen Gesichtspunkte wie die constanteren Platin-, Kobalt- und Chromammoniakverbindungen aufzufassen.

Hiervon ausgehend giebt auch Blomstrand dem schwefelsauren Kupferoxydammoniak die Formel $Cu^{II}_{H_3N.H_3N.O}{}^{H_3N.H_3N.O}SO_2$, Kolbe die Formel $\left.\begin{matrix}Cu^{II}H_6N_2\\H_6\end{matrix}\right\}N_2.O_2.SO_2$. Beide Formeln drücken wesentlich denselben Gedanken aus. Beide sollen bezeichnen, dass die Verbindung als Ammoniumsulfat aufzufassen ist, worin 2 At. Wasserstoff durch das substituirte Metallammonium CuH_6N_2 ersetzt sind. In Analogie hiermit nehme ich für das Chromchlorür-Ammoniak die Formel $Cr^{II}_{H_3N.H_3N.H_3N.Cl}{}^{H_3N.H_3N.H_3N.Cl}$ an, und ich werde nun zeigen, dass sich die Oxydation dieser Verbindung auf zwei verschiedene, aber überaus einfache Weisen vollzieht.

Im Vorhergehenden ist nachgewiesen, dass sich bei der Oxydation des Chrombromür-Ammoniaks basisches Rhodobromid, bei der des Chromjodür-Ammoniaks basisches Rhodojodid abscheidet. Wir sind daher durchaus berechtigt, anzunehmen, dass auch, wenn das Chromchlorür-Ammoniak schnell durch Luft oder Sauerstoff oxydirt wird, basisches Rhodochlorid entsteht. Allerdings kommt dieses Salz, seiner grösseren Löslichkeit wegen, nicht zur Abscheidung. Das Verhalten der Lösung zeigt aber deutlich genug die Bildung desselben an. Ist nämlich viel Salmiak zugegen, so zersetzt das basische Rhodosalz denselben unter Freimachung von Ammoniak, und das gebildete, in gesättigter Salmiaklösung unlösliche normale Rhodochlorid scheidet sich reichlich ab (S. 329). Ist nur wenig Salmiak zugegen, so verwandelt sich das basische Rhodochlorid in der ammoniakalischen Lösung schnell in basisches Erythrochlorid, welches allerdings nicht als solches, aber bei Zusatz von sehr überschüssiger ver-

dünnter Salpetersäure in Gestalt von normalem Erythronitrat gewonnen werden kann (S. 398).

Die Oxydation lässt sich aber auch ganz ohne Zutritt von Luft oder überhaupt freiem Sauerstoff vollziehen, nämlich durch Wasserzersetzung, und in diesem Falle wird hauptsächlich basisches Roseochlorid gebildet, während sich selbst aus sehr concentrirten Lösungen kaum Spuren von Rhodochlorid abscheiden. Treibt man z. B. die wie gewöhnlich aus 80 Grm. dichromsaurem Kali dargestellte, auf einmal reducirte Menge Chromchlorür in eine Flasche mit einem Gemisch von 700 Grm. Salmiak und 7—800 Ccm. conc. Ammoniak und von solcher Grösse, dass sie nach Uebertreiben des Chromchlorürs fast gänzlich von dem Gemisch gefüllt wird, und verschliesst man dann die Flasche durch einen Stopfen mit unter Wasser mündender Gasentwicklungsröhre, so dass die dunkelblaue Flüssigkeit von der Luft völlig abgesperrt wird, so entwickeln sich bald, unter Wärmeentwicklung und Rothwerden der Flüssigkeit, aber ohne Abscheidung von Rhodochlorid, etwa 5 Liter Wasserstoff (Rechn. 6), und zwar anfangs mit einer Geschwindigkeit von 100 bis 150 Ccm. in der Minute. Das Chromchlorür-Ammoniak entzieht somit einfach dem Wasser das Hydroxyl und lässt den dabei frei werdenden Wasserstoff entweichen. Das hierbei gebildete basische Roseochlorid zersetzt aber sofort den Salmiak unter Ammoniakentwicklung und geht in normales Salz über. Ja dieser secundäre Process ist hier von so grosser Bedeutung, d. h. der prädisponirende oder, wie wir jetzt lieber sagen, der thermische Einfluss dieser Bildung des normalen Salzes aus dem basischen und Salmiak ist so gross, dass eine salmiakfreie oder sehr wenig Salmiak enthaltende Lösung von Chromchlorür-Ammoniak gar nicht das Wasser zersetzt. Unter den als praktisch erkannten Bildungsbedingungen der Chrombasen, wo immer reichlich Salmiak zugegen ist, lässt sich dagegen die Oxydation durch Wasserzersetzung und somit die Bildung von Roseosalz kaum gänzlich vermeiden, am sichersten jedenfalls, wenn man eine grosse Flüssigkeitsoberfläche der Einwirkung reinen Sauerstoffs aussetzt (S. 329), viel schwieriger

beim Durchleiten oder Durchsaugen von Luft durch die Flüssigkeit. Dass sich Roseosalz in der durch Wasserzersetzung oxydirten Flüssigkeit sehr reichlich vorfindet, lässt sich sowohl direct wie indirect darthun. Versetzt man einige Cubikcentimeter derselben unter Abkühlung mit 2 bis 3 Vol. conc. Bromwasserstoffsäure, so scheidet sich bald ein gelber Niederschlag ab, der nach Absitzenlassen, Abgiessen der obenstehenden Flüssigkeit und wiederholter Decantation mit halbverdünnter Bromwasserstoffsäure, um Zink- und Ammoniaksalze zu entfernen, fast reines Roseobromid darstellt, wie solches durch Ferridcyankalium und durch ein Gemisch von Magnesiumsulfat und Platinchlorid leicht und mit aller Sicherheit nachweisbar ist. Indirect geht die Gegenwart von Roseosalz daraus hervor, dass Christensen, was ich hier als Nachtrag seiner Arbeit über die Xanthochromsalze mittheile, gefunden hat, dass sich auch unmittelbar aus der oxydirten Flüssigkeit Xanthochromchlorid in reichlicher Menge darstellen lässt; letzteres Salz entsteht aber nur aus Roseochlorid.

Ausser dem basischen Rhodo- und Roseochlorid entsteht auch Luteochromchlorid, unter gewöhnlichen Umsiänden jedoch nur in geringer Menge und sicherlich nur als secundäres Produkt. Ueber die zur Bildung grosser Mengen des letzteren Salzes nöthigen Bedingungen werde ich in einer späteren Arbeit berichten.

Bei der Oxydation des Chromchlorür-Ammoniaks vollziehen sich daher hauptsächlich zwei Processe, welche, weil die gebildeten Verbindungen isomer sind, durch dieselbe Gleichung ausgedrückt werden können:

$$\begin{matrix} Cr\begin{matrix}H_3N.H_3N.H_3N.Cl\\H_3N.H_3N.H_3N.Cl\end{matrix} \\ +Cr\begin{matrix}H_3N.H_3N.H_3N.Cl\\H_3N.H_3N.H_3N.Cl\end{matrix} \end{matrix} + H_2O + O = \begin{matrix} Cr\begin{matrix}OH\\H_3N.H_3N.Cl\\H_3N.H_3N.H_3N.Cl\end{matrix} \\ Cr\begin{matrix}H_3N.H_3N.H_3N.Cl\\H_3N.H_3N.Cl\\OH\end{matrix} \end{matrix} + 2NH_3$$

2 Mol. Chromchlorür-Ammoniak. — Bas. Rhodochromchlorid. Bas. Roseochromchlorid.

Mit Worten: 2 Mol. Chromchlorür-Ammoniak verlieren

2 Mol. Ammoniak und nehmen 2 At. Hydroxyl auf. Das Chromchlorür-Ammoniak oxydirt sich daher wesentlich auf dieselbe Weise wie wässriges Chromchlorür, das an der Luft sehr schnell Sauerstoff aufnimmt unter Bildung eines leicht löslichen basischen Chromchlorids, welches Peligot seiner Zeit analysirt hat:

$$\begin{matrix} CrCl_2 \\ +CrCl_2 \end{matrix} + H_2O + O = \begin{matrix} OH \\ Cl \\ Cr \\ Cl \\ Cl \\ Cr \\ Cl \\ Cl \\ OH \end{matrix}$$

Diese Analogie scheint mir meine oben dargelegte Auffassung, dass die basischen Hydroxyle der basischen Roseo- und Rhodosalze direct an Chrom gebunden sind, fester zu begründen.

Da sämmtliche bei der Oxydation entstehenden basischen Chloride beim Kochen mit überschüssiger Salzsäure in Chloropurpureochlorid übergehen, so versteht sich die reichliche Bildung des letzteren Salzes bei der gewöhnlichen Darstellungsweise desselben von selbst.

In Folge dieser ganzen Auseinandersetzung erhalten das Purpureo-, Roseo-, Rhodo- und Erythrochromchlorid sämmtlich die allgemeine Formel:

$$\begin{matrix} R.Cr\begin{matrix} H_3N.H_3N.Cl \\ H_3N.H_3N.H_3N.Cl \end{matrix} \\ R.Cr\begin{matrix} H_3N.H_3N.H_3N.Cl \\ H_3N.H_3N.Cl \end{matrix} \end{matrix} \quad \text{oder:} \quad \begin{matrix} R.CrH_6N_2.H_6N_2\,Cl \\ H_6 \end{matrix}\Big\} N_2Cl_2,$$

$$R.CrH_4N_2.H_6N_2\,Cl$$

wo R ein Aeq. elektronegatives Radical bezeichnet.

$\begin{matrix} RCrH_6N_2 \\ RCrH_6N_2 \end{matrix}$ stellt ein Tetrammonium dar, das selbst 4 Wasserstoffatome in je $4\,NH_4$ substituirt. Das so entstandene neue Tetrammonium ist zur Hälfte als Chlorid vorhanden, und es wird dadurch möglich, dass es als divalentes Radical 2 At. Wasserstoff in 2 Mol. Chlorammonium vertreten kann. Dieses eigenthümliche Verhalten steht vielleicht damit im Zusammenhange, dass die Grundlage des Ganzen nicht ein einfaches

Metallatom, sondern ein Doppelatom ist. Das eigenthümliche Verhalten der verschiedenen Reihen erklärt sich daraus, dass R an ungleichartige Angriffspunkte des Chromdoppelatoms gebunden ist. Die Annahme solcher scheint schon durch die vielen Isomerien der Chromoxydsalze geboten; bei diesen ist jedoch der verschiedene elektrochemische Charakter der einzelnen Angriffspunkte schwer zu entwirren. Hier dagegen, wo die vier an Ammoniak gebunden und dadurch die zwei übrigen so zu sagen blosgelegt sind, tritt der eigenthümliche Charakter derselben deutlich hervor.

Sämmtliche Verbindungen sind hier als primäre Ammoniumsalze aufgefasst. Zur Annahme von secundären oder tertiären, wie es z. B. in den Formeln:

$$\begin{matrix} R.Cr(NH_4)_2H_2N_2 \\ | \qquad\qquad H_6 \\ R.Cr(NH_4)_2H_2N_2 \end{matrix} \Big\} \begin{matrix} Cl \\ N_2Cl_2 \\ Cl \end{matrix} \quad \text{oder:} \quad \begin{matrix} R.Cr(NH_4)_4H_2N_2Cl_2 \\ | \\ R.Cr(NH_4)_2H_4N_2Cl_2 \end{matrix}$$

angedeutet ist, liegt in den bisher bekannten Eigenschaften dieser Salze keine Veranlassung, ob auch die Möglichkeit solcher Verbindungen, besonders nach der merkwürdigen Beobachtung Troost's, dass sich Ammoniaksalze bei niederer Temperatur mit Ammoniak zu wahren Verbindungen vereinigen können, nicht geläugnet werden kann.

Schliesslich ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Cand. O. Christensen für den Eifer und das Geschick, mit welchem er mir, besonders bei der Darstellung des Rhodochromchlorids in grösserem Maassstabe, behülflich war, meinen besten Dank auszusprechen.

Kopenhagen, Laboratorium der polytechnischen Lehranstalt, April 1882.

Schwefelarsen in wässriger Lösung;

von

Hans Schulze.

Bekanntlich vermag Schwefelwasserstoff eine rein wässrige Auflösung von arseniger Säure nicht oder doch nicht vollständig auszufällen. Nach meiner Kenntniss ist Berzelius der Einzige, welcher die Frage nach der Ursache dieser auffallenden Erscheinung in's Auge gefasst hat. Wenigstens ist die darauf bezügliche kurze Darlegung in seinem Lehrbuche[1]), die übrigens mehr dazu bestimmt scheint, zum Studium des Gegenstandes anzuregen, als denselben endgiltig zu erledigen, bis jetzt die einzige originelle geblieben.

Berzelius berichtet, dass das durch Schwefelwasserstoff gebildete Schwefelarsen in einem gewissen Grade mit gelber Farbe in Wasser löslich sei, und dass man diese Lösung am besten durch Zerlegung wässriger arseniger Säure mittelst Schwefelwasserstoff erhalte. Die Lösung sei indess wohl mehr als eine Suspension von durchsichtigen Theilen zu betrachten, da sich das Schwefelarsen aus ihr allmählich abscheide. Nach Versuchen von Pfaff[2]) sei zu vermuthen, dass im Anfange der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs eine Verbindung von arseniger Säure mit Arsensulfür entstehe. Wende man zur Fällung einen Ueberschuss von Schwefelwasserstoff an, und lasse man hierauf die Flüssigkeit in einer verschlossenen Flasche stehen, so erhalte man nur Arsensulfür. Dasselbe finde statt, wenn man die Lösung zuvor mit Salzsäure versetze, weil dann die arsenige Säure von dieser bis zu ihrer Zerlegung zurückgehalten werde.

Aus dieser Darlegung ist nicht mit genügender Klarheit zu ersehen, ob Berzelius in der Entstehung eines Oxysulfuretes die Ursache für die Unvollständigkeit der Ausfällung des Schwefelarsens aus neutralen Lösungen zu suchen

---

[1]) Wöhler's Uebersetzung. 5. Aufl. Bd. II. S. 269.

[2]) Dieselben scheinen nicht veröffentlicht worden zu sein.

geneigt ist, oder ob er überhaupt nur die für Beurtheilung dieser Frage ihm wichtig scheinenden Thatsachen zu registriren beabsichtigte. Das „Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie“ ist das einzige Werk, welches nächstdem die angeregte Frage berührt, und zwar geschieht dies mit den Worten:

„beim Sättigen gelöster arseniger Säure mit Schwefelwasserstoff wird die Flüssigkeit gelb, ohne dass sich ein Niederschlag bildet, so dass die nicht zersetzte arsenige Säure die Abscheidung von der Flüssigkeit zu verhindern scheint.“ [1])

Die Unbestimmtheit dieser aus genannter Quelle hergeleiteten Auffassung liegt klar zu Tage. Auch tragen die von Berzelius angeführten Thatsachen keineswegs den Charakter der Abgeschlossenheit an sich. Warum — muss man sich fragen — geht die arsenige Säure nicht bereits bei einfacher Sättigung ihrer wässrigen Lösung mit Schwefelwasserstoff vollständig in Sulfür über und warum erst beim Stehen in geschlossenem Gefässe? Worin beruht der im selben Sinne wirksame Einfluss eines Zusatzes von Salzsäure? Welche Eigenschaften kommen der problematischen Verbindung von arseniger Säure mit Arsensulfür zu, und warum widersteht diese der weiteren Einwirkung des Schwefelwasserstoffs? Auf alle diese Fragen bleiben wir ohne Antwort. Die bei der Zersetzung neutraler Lösungen von arseniger Säure durch Schwefelwasserstoff auftretenden Erscheinungen und Produkte sind eben niemals eingehender experimenteller Prüfung unterworfen worden.

Bei den ersten Versuchen, durch eigenes Studium tieferen Einblick in die bei dieser so einfachen Reaction in's Spiel kommenden Verhältnisse zu gewinnen, bediente ich mich einer wässrigen Auflösung krystallinischer arseniger Säure, die im Liter genau 10 Grm. der letzteren enthielt. Leitet man in eine solche Lösung Schwefelwasserstoff ein, so färbt sie sich schon nach Eintritt weniger Blasen des Gases gelb; dann verliert sie mehr und mehr ihre Klarheit;

[1]) Neues Handw. Bd. I. S. 292.

an der Oberfläche bilden sich äusserst dünne, goldgelbe Häutchen, die in der bewegten Flüssigkeit untersinken und dann als zarte Flocken in derselben kreisen, in der Ruhe aber grösstentheils zu Boden sinken. Die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung ist rothgelb gefärbt und trübe. Beim Filtriren läuft sie auch durch mehrfache Papierlagen unverändert trübe durch, wie es scheint, nur von dem erwähnten zartflockigen Sulfüre befreit, dessen Menge übrigens unbedeutend ist. Sie beträgt nach mehreren, mit Hilfe gewogener Asbestfilter ausgeführten Bestimmungen nur 1—1,5% von derjenigen Quantität, die bei vollständiger Umwandlung der arsenigen Säure in Schwefelarsen entstehen würde. Das abfiltrirte Sulfür hat nach dem Trocknen talkig-schuppige Beschaffenheit und lässt sich zufolge seiner feinen Zertheilung wie Talkpulver auf die Haut einreiben; im Uebrigen zeigt es alle bekannten Eigenschaften des Arsentrisulfides.

Das trübe Aussehen der von ihm abfiltrirten Lösung scheint von einer überaus feinen, jedem Filter spottenden Suspension von Schwefelarsentheilchen herzurühren. Die Trübung ist jedoch nur eine scheinbare. Im durchfallenden Licht ist die Flüssigkeit vollständig klar, wie sich an den im Trichterhalse niederfliessenden Tropfen, am besten aber in Gefässen mit planparallelen Wänden erkennen lässt. Ihr trübes Aussehen im reflectirten Lichte aber verdankt sie einer ausgezeichneten Fluorescenz, vermöge welcher sie im auffallenden Lichte röthlichgelb und undurchsichtig, im durchfallenden klar und gelbroth erscheint. Dass wir es hier nicht mit einer sogenannten falschen, durch Reflexion entstandenen Fluorescenz zu thun haben, wie wir sie an Flüssigkeiten beobachten, die äusserst fein vertheilte feste Partikelchen enthalten (z. B. an Goldlösungen, die in stark verdünntem Zustande durch schweflige Säure reducirt wurden und im auffallenden Lichte braun, im durchfallenden blau und fast klar erscheinen), lehrt die mikroskopische Prüfung, bei der unsere Lösung ein gelbes klares Gesichtsfeld und durchaus keine festen Partikel erkennen lässt. Stärker verdünnte Flüssigkeiten besitzen die rein gelbe Farbe der Kaliumchromatlösungen und in engen Gefässen keine Fluorescenz

mehr. Dies mag der Grund sein, weshalb diese interessante Eigenschaft bisher der Beobachtung entging. Berzelius glaubt die gelben Lösungen nicht als wahre Lösungen, sondern als Suspensionen von durchsichtigen Schwefelarsentheilen betrachten zu müssen. Es giebt indess kein Kriterium einer wahren Lösung, das nicht bei diesen zu finden wäre. Selbst wenn, wie Berzelius als Grund für jene Bezeichnung angiebt, das Schwefelarsen aus der gelben Flüssigkeit allmählich niederfiele, so wäre dies noch nicht genügend, derselben den Charakter einer Lösung abzusprechen.

Die mit Schwefelwasserstoff behandelte und überschüssiges Gas enthaltende Flüssigkeit ist frei von arseniger Säure. Diese ist vielmehr vollständig in Arsentrisulfid übergegangen, wie folgende analytische Bestimmungen beweisen.

50 Ccm. der Arsenigsäurelösung von oben angegebenem Gehalte wurden mit Schwefelwasserstoff gesättigt, filtrirt, durch Einleiten von Kohlensäure vom überschüssigen Gase befreit und dann mit Brom bei Gegenwart von Alkali oxydirt. Aus der einen Hälfte der Lösung wurde dann die entstandene Arsensäure durch Magnesiummischung, aus der anderen die Schwefelsäure durch Chlorbarium gefällt. Dabei wurden erhalten:

				Atomgew.-Verh.	
0,3885 Grm.	$Mg_2As_2O_7$	= 0,1880 Grm.	As.	25,07	2
0,8818 „	$BaSO_4$	= 0,1211 „	S.	37,84	3

Die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Flüssigkeit enthält also Arsen und Schwefel im Atomgewichtsverhältnisse 2 : 3 und ist mithin frei von arseniger Säure.

Noch bequemer und schärfer liess sich die Vollständigkeit der Umwandlung der arsenigen Säure in Arsentrisulfid auf folgende Weise erkennen.

50 Ccm. der Arsenigsäurelösung wurden mit Schwefelwasserstoff gesättigt und dann ohne vorherige Filtration in einer gewogenen Platinschale auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Es blieb dabei ein Rückstand von Arsentrisulfid im Gewichte von 0,6208 Grm., während das in Action getretene Quantum von 0,5000 Grm. As_2O_3 der Rechnung nach 0,6212 Grm. Sulfür liefern mussten.

So verwandelt denn der Schwefelwasserstoff eine neutrale Auflösung von arseniger Säure in eine wässrige Auflösung von Arsentrisulfid. Die Meinung aber, dass es nicht angegriffene arsenige Säure sei, welche die Abscheidung des Sulfüres in seiner bekannten unlöslichen Gestalt verhindere, ist eine irrige.

Die wässrige Schwefelarsenlösung ist durch eine hohe Färbekraft ausgezeichnet. Bei einer Verdünnung von 1:10000 ist die Färbung im Literkolben weingelb; auch die Fluorescenz ist noch sehr deutlich und an die des Uranglases erinnernd. Eine Auflösung mit 1 Thl. Arsentrisulfid in 100000 Thln. Wasser zeigt im Literkolben unverkennbar eine sehr lichtgelbe Farbe und noch Spuren von Fluorescenz.

Das wasserlösliche Schwefelarsen ist eine Colloidsubstanz. In einen durch Pergamentpapier abgeschlossenen Dialysator gebracht, lässt die gelbe Lösung die äussere Flüssigkeit auch nach wochenlangem Stehen noch völlig wasserhell, so dass nicht einmal Spuren zu diffundiren scheinen. Aus einem Gemisch von Arsensulfür- und Arsenigsäurelösung diffundirt alle arsenige Säure durch die Membran hindurch und lässt reine Schwefelarsenlösung zurück.

Die aus amorpher arseniger Säure bereiteten Lösungen gleichen übrigens den oben beschriebenen in allen Stücken.

Ausser der relativ verdünnten Arsentrisulfidlösung, die zu den bisherigen Untersuchungen diente und deren Concentration ungefähr 1:80 ist, wurden auch stärker concentrirte Lösungen bereitet. Leitet man in eine wässrige arsenige Säure, die — um einen ganz bestimmten Fall zu wählen — im Liter 62,4 Grm. enthält und demgemäss eine Concentration von 1:15 besitzt, Schwefelwasserstoff ein, so wird die Flüssigkeit binnen Kurzem undurchsichtig und bedeckt sich mit schaumigen Auftreibungen festen Sulfürs. Die mit dem Gase gesättigte Lösung geht leicht durch's Filter und lässt relativ geringe Antheile Schwefelarsen von früher geschilderter Beschaffenheit zurück. Sie hat dann ganz das Aussehen einer gelben Milch, ist indess keine Emulsion, denn in dünner Schicht (z. B. zwischen zwei Glasplatten gebracht) erscheint sie als gelbes durchsichtiges Liquidum und auch

unter dem Mikroskop völlig homogen. Schon in wenig dicken Schichten ist die Flüssigkeit opak, erlangt aber durch Verdünnen mit Wasser Durchsichtigkeit und lässt dann das Licht je nach der Concentration mit gelber oder gelbrother Farbe durch. Sehr bemerkenswerth ist, dass die durch Verdünnen concentrirter Flüssigkeiten erhaltenen, mit den direct bereiteten Lösungen gleichen Concentrationsgrades nicht in allen Eigenschaften übereinstimmen. Erstere stehen den letzteren an Durchsichtigkeit bedeutend nach und zeigen im reflectirten Lichte ein mehr oder minder reines Gelb, im Gegensatz zu dem rothgelben Farbtone, den direct erhaltene verdünnte Lösungen besitzen. Es geht daraus hervor, dass die Eigenschaften concentrirter Lösungen nicht blos graduell von denen unmittelbar gewonnener verdünnter Lösungen verschieden sind. Dampft man übrigens eine verdünnte rothgelbe Lösung auf etwa ein Drittel ihres Volums ein, und verdünnt alsdann wieder auf das ursprüngliche Volum, so treten beim Vergleiche der so erhaltenen mit der ursprünglichen Flüssigkeit die erwähnten Unterschiede gleichfalls in sehr auffälliger Weise hervor.

Der Concentration der durch Behandeln wässriger arseniger Säure mit Schwefelwasserstoff gewonnenen Arsensulfürlösung ist durch die geringe Löslichkeit der arsenigen Säure in Wasser eine Grenze gesetzt. Dieselbe lässt sich indess überschreiten, wenn man in der mit Schwefelwasserstoff gesättigten Flüssigkeit neue Mengen von arseniger Säure auflöst, abermals Gas einleitet und das Verfahren mehrmals wiederholt, schliesslich aber die Flüssigkeit von ausgeschiedenem festen Sulfüre befreit. Die concentrirteste Lösung, die ich auf solchem Wege zu erhalten vermochte, enthielt 37,46 % As_2S_3 (6,7719 Grm. in 18,0789 Grm. Lösung), so dass also 1 Thl. As_2S_3 in 1,67 Thln. Wasser gelöst war. Sie gleicht einer intensiv gelben Milch, ist jedoch unter dem Mikroskop durchsichtig und klar.

Die verdünnten weingelben Schwefelarsenlösungen sind beständig, und auch die concentrirteren verändern sich beim Stehen in gut verschlossenen Gefässen nur wenig. In der klaren gelbrothen Flüssigkeit, die zu den ersten Versuchen

diente, erschienen einige Tage nach ihrer Bereitung zarte Flocken unlöslichen Sulfürs, denen gleichend, die bei der Darstellung selbst entstehen; auf der Oberfläche aber erschienen dünne Häutchen ausgeschiedenen Schwefelarsens. Nach zweimonatlichem Stehen betrug die Menge unlöslich gewordenen Sulfürs nur 0,95 % von der Gesammtmenge. In verticalen engen Röhren beginnt diese Lösung nach einiger Zeit sich von oben herein wenig, aber merkbar zu lichten, indem die gelbrothe Farbe einem reinen Gelb und dieses wieder helleren Tönen weicht. Nach unten zu gewinnt die Färbung an Tiefe und am Boden lagern sich geringe Mengen Schwefelarsen ab. Durch Verdünnen concentrirterer Lösungen bereitete Flüssigkeiten derselben Concentration unterliegen dieser Veränderung in weit höherem Grade; sie sind also unbeständiger, und zwar um so mehr, je concentrirter die ursprüngliche Lösung war. Auch concentrirte Lösungen selbst scheiden beim Stehen allmählich unlösliches Schwefelarsen ab. Da diese Veränderungen auch in sorgfältig gereinigten und zugeschmolzenen Röhren eintreten, so ist deren Ursache nicht in äusseren Einflüssen, sondern in den Eigenschaften der Flüssigkeiten selbst zu suchen. Verdünnte weingelbe Lösungen von der Concentration 1 : 500 sind nach nunmehr dreimonatlichem Stehen ganz unverändert geblieben.

Durch erhöhte Temperatur werden die Schwefelarsenlösungen ganz wenig beeinflusst. Man kann sie stundenlang im Sieden erhalten, ohne dabei merkliche Veränderungen wahrzunehmen — abgesehen von einer steten, jedoch quantitativ sehr unbedeutenden Entwicklung von Schwefelwasserstoff, die von der Zersetzung des Sulfürs durch Wasser herrührt. Die denselben Gegenstand betreffende Angabe in Rose's „Handbuch der analytischen Chemie“: „Schwefelwasserstoffwasser bringt in der wässrigen Auflösung (der arsenigen Säure) eine gelbe Färbung und nach längerer Zeit oder beim Erhitzen einen Niederschlag von Dreifach-Schwefelarsen hervor“ muss darum insofern bestritten werden, als der freiwillige Zerfall der Lösungen überaus lange Zeit beansprucht und bei starker Verdünnung überhaupt nicht einzutreten scheint, dass aber namentlich die Erhitzung von

keinem merkbaren Einflusse auf die Abscheidung unlöslichen Sulfüres ist.

Bei freiwilligem Verdunsten hinterlassen die Schwefelarsenlösungen einen glänzenden Firniss von gelber oder gelbbrauner Farbe, der aus reinem Arsentrisulfid besteht. Dampft man verdünnte Lösungen (1:100) auf dem Wasserbade ein, so besteht der Rückstand aus dünnen zusammengerollten Häutchen von hellziegelrother Farbe, die beim Zerreiben ein hochgelbes Pulver geben. Wird während des Verdunstens wiederholt neue Lösung zugegeben, oder unterwirft man concentrirte Flüssigkeiten der Verdampfung, so bleibt das Schwefelarsen in Gestalt rothgelber bis rein gelber Stückchen von glänzendem muscheligem Bruche zurück. Alle diese Rückstände bestehen aus reinem wasserfreien Trisulfid und sind auch dann, wenn sie durch Verdunsten im Vacuum erhalten wurden, in Wasser unlöslich. Mit der Verdunstung des Lösungsmittels geht also unter allen Umständen auch die Löslichkeit des Sulfürs verloren.

Fein vertheilte amorphe Kohle, die bekanntlich viel gelöste Substanzen ihren Lösungen entzieht, namentlich aber Pigmente an sich reisst, vermag auch Schwefelarsenlösungen zu entfärben. Thierkohle, welcher diese Eigenschaft in besonders hohem Grade innewohnt, schlägt schon in der Kälte, weit rascher aber beim Kochen, den gesammten Gehalt an Schwefelarsen nieder — und zwar auch dann, wenn sie durch Auskochen mit Salzsäure vom grössten Theile ihrer anorganischen Bestandtheile, jedenfalls aber von sämmtlichen etwa vorhandenen wasserlöslichen Stoffen befreit worden war. Dies sei ausdrücklich bemerkt, weil nur in solchem Falle die Ausfällung des Sulfürs der Flächenanziehung der Kohle zugeschrieben werden kann.

Denn nicht nur freie Säuren, sondern auch lösliche Salze mannigfacher Art sind im Stande, das lösliche colloide Schwefelarsen in die gewöhnliche unlösliche Modification überzuführen. Es ist darum zur Ausfällung des Arsentrisulfids aus einer Lösung von arseniger Säure mittelst Schwefelwasserstoff keineswegs nöthig, dass diese sauer sei; es genügt vollständig, wenn sie neben arseniger Säure gelöste

Salze enthält. Die Salze sind nun — ebenso wie die verschiedenen Säuren — in ihrer Einwirkung auf Schwefelarsenlösungen einander durchaus nicht gleichwerthig. Dass Salzsäure, Schwefel- und Salpetersäure schon in verdünntem Zustande die gelben Flüssigkeiten ausfällen, ist längst bekannt; andere Säuren vermögen dies nur in stark concentrirtem Zustande, und noch andere sind völlig wirkungslos. Aehnliche Unterschiede ergeben sich, wenn man die Fähigkeiten der Salze und anderer löslicher Stoffe, das Arsensulfür aus seinen Lösungen abzuscheiden, mit einander vergleicht.

Um durch Ermittelung von Zahlenwerthen ein bestimmtes Bild von der Grösse dieser Differenzen zu gewinnen, wurden zunächst Lösungen bereitet, die in je 100 Ccm. genau 10 Grm. der betreffenden Substanzen enthielten. Diese Lösungen wurden dann aus einer Bürette allmählich zu je 100 Ccm. einer Schwefelarsenlösung hinzugefügt, die in diesem Volumen 1 Grm. As_2S_3 enthielt, — und zwar so lange, bis vollständige Ausfällung eingetreten war. Die in dieser Richtung angestellten Versuche wurden indess bald wieder aufgegeben, denn es stellte sich heraus, dass der Punkt, wo die Abscheidung des Sulfürs gerade beendet war, sich nicht mit befriedigender Schärfe treffen liess. Giebt man nämlich die Salzlösungen tropfenweise zur Schwefelarsenlösung hinzu, so beobachtet man folgende Erscheinungen. Anfangs bleibt die gelbe Flüssigkeit ganz unverändert; dann wird sie allmählich und ohne scharfen Uebergang trübe und endlich zu einer undurchsichtigen gelben Emulsion. Das ausgeschiedene Schwefelarsen bleibt hartnäckig in der Flüssigkeit suspendirt und kann weder durch Kochen, noch durch heftiges Schütteln zum Absitzen gebracht werden. Es verhält sich demnach wie der äusserst fein vertheilte Schwefel, der bei der Reaction von Schwefelwasserstoff auf schweflige Säure in rein wässriger Lösung entsteht, oder wie so mancher andere fein vertheilte Niederschlag, der sich bei Abwesenheit gelöster Salze lange in der Flüssigkeit schwebend erhält. Die Abscheidung des Schwefels in flockiger Form geschieht leicht auf Zusatz von Salzlösungen — eine That-

sache, die Schaffner und Helbig beim zweiten Theile ihres Verfahrens zur Regeneration des Schwefels aus Sodarückständen praktisch verwerthet haben, indem sie Schwefelwasserstoff und schweflige Säure in Chlorcalcium- oder Chlormagnesiumlösungen auf einander einwirken lassen. So bedarf denn auch die bei der Ausfällung von Arsensulfürlösungen auf geschildertem Wege zunächst entstehende Emulsion eines weiteren Zusatzes an ausfällender Lösung, damit sich das Sulfür zusammenballe und die Flüssigkeit klar werde. Das schliesslich im Ganzen verbrauchte Lösungsquantum hat dann theils zur Ueberführung des colloiden Schwefelarsens in die unlösliche Modification, theils aber dazu gedient, die Emulsion der letzteren zu zerstören. Den Moment aber zu erkennen, wo jene Function gerade beendet ist und diese eben beginnt, ist ein Ding der Unmöglichkeit.

War es demnach auf diesem Wege nicht möglich, brauchbare Resultate zu gewinnen, so führten dagegen folgende Erwägungen zu einer guten Methode, die quantitativ verschiedene Wirksamkeit gelöster Stoffe gegen lösliches Schwefelarsen in Zahlen zu fixiren. Bei jenen ersten Versuchen waren gleiche Volume derselben Schwefelarsenlösung mit Auflösungen von Salzen und Säuren desselben Concentrationsgrades bis zur völligen Ausfällung titrirt worden. Die Versuchsbedingungen lassen sich nun derart abändern, dass man die Concentration der fällenden Flüssigkeit variabel gestaltet, das Volum der Arsensulfürlösung aber so klein wählt, dass man es dem der Salzlösung gegenüber vernachlässigen kann, wobei denn auch die Menge des vorhandenen Arsensulfürs ausser Acht gelassen werden darf. Die Aufgabe gestaltet sich dann derart, dass für jede lösliche Substanz der Verdünnungsgrad zu ermitteln ist, bei dem ihre fällende Wirksamkeit gerade aufhört. Diese Grenzverdünnung giebt dann das Quantitätsverhältniss zwischen Substanz und Wasser an, bei dem die fällende Energie der ersteren durch das Bestreben des Wassers, den colloidalen Zustand des Schwefelarsens zu erhalten, gerade im Gleichgewicht erhalten wird. Je verdünnter die zur Fällung

noch genügende Auflösung einer Substanz ist, um so kräftiger muss die Einwirkung sein, die sie auf das lösliche Sulfür ausübt. Drücken wir die verschiedenen Verdünnungsgrade in üblicher Weise durch Proportionen derart aus, dass wir die Menge der gelösten Stoffe = 1 setzen, so sind die das zugehörige Wasserquantum betreffenden Zahlen den Fällungsenergieen (es sei der Kürze wegen gestattet, für die folgenden Erörterungen diese Bezeichnung beizubehalten) direct proportional.

Zur Aufsuchung der Grenzverdünnung einer Substanz ist oft eine lange Reihe von Einzelversuchen nothwendig, bei denen in systematischer Folge Lösungen verschiedener Concentration auf ihr Verhalten gegen Arsensulfür zu prüfen sind. Bei jedem dieser Versuche wurden etwa 10 Ccm. der Lösung eines Stoffes im Reagenscylinder mit zwei bis drei Tropfen Schwefelarsenlösung versetzt. Dabei wird diese entweder sofort getrübt oder sie bleibt klar und nimmt dann eine gelbe Färbung an. Im letzteren Falle muss der Versuch mit einer stärkeren Concentration wiederholt werden; im ersteren aber bereitet man mit Hilfe der zu concentrirten Lösung verdünntere und lernt so durch fortgesetztes systematisches Probiren den Grenzverdünnungsgrad in immer engeren Grenzen, endlich aber ihn selbst kennen.

Der Eintritt der Ausfällung ist jedoch ausser von dem Verdünnungsgrade der Lösungen noch von einigen anderen Factoren abhängig, deren Einfluss immer der gleiche sein muss, wenn man brauchbare Vergleichswerthe erhalten will. Die Wirksamkeit dieser Factoren lässt sich am besten an einem Beispiele demonstriren. Verdünnte Schwefelsäure mit 9,8 Grm. H_2SO_4 im Liter (Zehntel-Normalsäure) fällt die zugetropfte Arsensulfürlösung sofort aus; eine solche von dreifacher Verdünnung, d. h. mit 3,267 Grm. H_2SO_4 im Liter, bleibt dagegen auf Zusatz der gelben Lösung auch bei längerem Stehen klar. Bei sehr heftigem Durchschütteln wird sie jedoch schwach getrübt, und die gleiche Veränderung erleidet sie beim Kochen. Schüttelt man die heisse Flüssigkeit tüchtig durch, so wird die Trübung immer stärker; endlich ballt sich das Sulfür zusammen und sinkt in der wasser-

hell werdenden Lösung zu Boden. Ist man aber der Grenzverdünnung näher, enthält z. B. die Säure 3,6 Grm. H_2SO_4 im Liter, so wird die anfangs entstehende klare gelbe Lösung schon beim Stehen trübe, und zwar sind die Erscheinungen derart, dass die gelbe Farbe in eine rothgelbe und diese wiederum in eine gelbrothe übergeht, während die anfangs vollkommene Pellucidität mehr und mehr abnimmt und die Flüssigkeit schliesslich ganz undurchsichtig wird. Die bereits in dieser Umwandlung begriffenen Lösungen scheiden beim Durchschütteln sehr rasch unlösliches Sulfür aus.

Bei der Ausfällung des löslichen Arsensulfürs sind also auch Temperatur, mechanische Bewegung und Zeit von sehr merkbarem, wenn auch geringerem Einfluss als der Verdünnungsgrad der zur Fällung dienenden Flüssigkeit. Um nun bei den Beobachtungen alle jene Factoren in gleichem Maasse zur Geltung kommen zu lassen, und ihren Einfluss damit zu eliminiren, muss man immer unter gleichen äusseren Umständen arbeiten. So wurde denn für die unten verzeichneten Körper stets diejenige Verdünnung ermittelt, bei welcher die in der Kälte zugesetzte, durch einmaliges Umkehren des Reagensglases vertheilte Schwefelarsenlösung in den ersten Augenblicken nur Gelbfärbung hervorruft, binnen fünf Secunden aber Trübung erzeugt.

Die auf solche Weise ermittelten und auf krystallwasserfreie Substanzen bezogenen Grenzverdünnungen waren nun folgende:

Salzsäure	1 : 555	Magnesiumsulfat	1 : 2630
Salpetersäure	1 : 276	Zinksulfat	1 : 3330
Schwefelsäure	1 : 255	Mangansulfat	1 : 2860
Schweflige Säure (SO_2)	1 : 138	Nickelsulfat	1 : 3440
Oxalsäure	1 : 65	Eisensulfat ($FeSO_4$)	1 : 2380
Phosphorsäure (H_3PO_4)	1 : 26	Aluminiumsulfat	1 : 52600
Essigsäure	1 : 0,18	Thalliumsulfat (Tl_2SO_4)	1 : 799
Kaliumsulfat	1 : 76	Kaliumchlorid	1 : 137
Natriumsulfat	1 : 129	Kaliumbromid	1 : 103
Ammoniumsulfat	1 : 188	Kaliumjodid	1 : 55
Calciumsulfat	1 : 2780	Lithiumchlorid	1 : 127
		Natriumchlorid	1 : 212
		Ammoniumchlorid	1 : 207
		Bariumchlorid	1 : 2860
		Calciumchlorid	1 : 4370

Magnesiumchlorid . .	1 : 10000	Kaliumtartarat . . .	1 : 85
Eisenchlorid	1 : 50000	Kaliumoxalat	1 : 81
Aluminiumchlorid . .	1 : 83000	Natriumacetat . . .	1 : 78
Chromchlorid	1 : 20000		
		Harnstoff	1 : 25
Kaliumnitrat	1 : 84		
Natriumnitrat. . . .	1 : 117	Ferroammoniumsulfat .	1 : 1160
Ammoniumnitrat . .	1 : 138	Kaliumaluminiumalaun	1 : 50000
Bariumnitrat	1 : 2080	Kaliumeisenalaun . .	1 : 55500
		Kaliumchromalaun . .	1 : 25000
Kaliumchlorat . . .	1 : 88		
		Ferrocyankalium . .	1 : 67
Calciumhydrocarbonat	1 : 3120	Ferridcyankalium . .	1 : 81

Kalte concentrirte Auflösungen von Borsäure, arseniger Säure, Weinsäure, Benzoësäure, Salicylsäure, Rohrzucker, Chloralhydrat, sowie absoluter Alkohol und Glycerin mischen sich mit der Arsensulfürlösung, ohne sie sonst zu verändern; einige von diesen Stoffen, wie Borsäure und Benzoësäure, wirken auch in heissem concentrirten Zustande nicht fällend ein. Kohlensäure lässt gleichfalls kalte und heisse Lösungen völlig klar.[1])

Die Fällungsenergieen verschiedener Substanzen weichen demnach in hohem Grade von einander ab; sie sind bei einigen auch im concentrirtesten Zustande gleich Null, bei anderen dagegen so bedeutend, dass sie noch bei Verdünnungen von 1 : 50000 zum Ausdruck gelangen. Auf Grund der ermittelten Grenzverdünnungen lässt sich leicht berechnen, welche Mengen Schwefelarsen aus den gelben Lösungen verschiedener Concentrationen durch 1 Gewichtstheil irgend

[1]) Viele andere Stoffe, und nicht nur solche alkalischer Natur, wirken chemisch ein. Ohne die betreffenden mannigfaltigen Reactionen an dieser Stelle eingehender zu berücksichtigen, will ich nur andeuten, dass Kaliumpermanganat und -bichromat die Arsensulfürlösungen oxydiren, sowie dass Salzlösungen, die Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe enthalten, Niederschläge erzeugen, die zum Theil wahrscheinlich Sulfosalze sind. Uebrigens wirken auch fein zertheilte Metalle, Metalloxyde und unlösliche Salze chemisch auf Schwefelarsenlösungen ein. Unlösliches, frisch gefälltes Sulfür scheint in allen Fällen derselben Umsetzungen fähig zu sein Weitere Mittheilungen behalte ich mir vor.

einer Substanz niedergeschlagen werden können — oder auch, welche Menge der letzteren in einer Arsenigsäurelösung vorhanden sein muss, damit Schwefelwasserstoff aus derselben Sulfür niederschlage.

1 Mgrm. Eisenchlorid wirkt noch bei Anwesenheit von 50000 Mgrm. Wasser auf lösliches Sulfür fällend ein. Bei Verwendung einer Schwefelarsenlösung von der Concentration 1:50 wird darum 1 Mgrm. Eisenchlorid gerade noch die in 50 Ccm. vorhandene Menge Sulfür, d. i. 1000 Mgrm., auszufällen im Stande sein. — Das mit weit geringerer Fällungsenergie begabte Kaliumchlorid verliert seine Wirkungsfähigkeit bereits dann, wenn es mit der 137fachen Menge Wassers verdünnt ist; 1 Mgrm. dieses Salzes vermag darum höchstens 0,137 Ccm. jener Arsensulfürlösung, und mithin die in diesem Volum enthaltene geringe Quantität von 2,74 Mgrm. As_2S_3 niederzuschlagen.

Aus einer Schwefelarsenlösung von der Concentration 1:50 fällt darum

Eisenchlorid das 1000fache,
Kaliumchlorid „ 2,74fache

des eigenen Gewichtes an Arsentrisulfid aus.

Es hätte vielleicht dieser vergleichenden Umrechnungen nicht bedurft, um nachzuweisen, dass die Fällungsenergieen in keiner Beziehung zu den Moleculargewichten stehen. Damit wird lediglich bestätigt, was nach allen beobachteten Thatsachen nicht anders erwartet werden konnte, — dass wir nämlich in der Abscheidung des Schwefelarsens aus Lösungen nicht die Wirkung chemischer Verwandtschaften zu erblicken haben.

Trotzdem walten zwischen der Grösse der Fällungsenergieen und der chemischen Zusammensetzung der verschiedenen Substanzen und namentlich der Salze zweifellos Beziehungen ob, die allerdings zur Zeit noch in Dunkel gehüllt sind. Schon ein flüchtiger vergleichender Blick auf die ermittelten Zahlenwerthe offenbart gewisse Regelmässigkeiten, die in manchen Richtungen so durchgreifender Natur sind, dass die Versuchung nahe liegt, sie zu Gesetzmässigkeiten zu erheben. Andeutungen derselben traten schon nach Er-

mittelung weniger Werthe hervor, was mich veranlasste, durch Berücksichtigung einer ziemlich beträchtlichen Menge von Stoffen und namentlich von Salzen ein zur Formulirung jener Regelmässigkeiten genügendes Beobachtungsmaterial zu sammeln.

Die Fällungsenergie der mit schwachen Affinitäten begabten anorganischen Säuren ist im Allgemeinen weit geringer als die der stärkeren, sinkt sie doch bei Borsäure, arseniger Säure und Kohlensäure sogar auf Null herab. Die organischen Säuren sind fast ohne Ausnahme gleichfalls nicht im Stande, Schwefelarsenlösungen niederzuschlagen. Auch andere organische Stoffe müssen im Allgemeinen als hierzu unfähig bezeichnet werden.

Durchgreifendere Regelmässigkeiten treten uns entgegen, wenn wir die für Salze ermittelten Grenzverdünnungen vergleichen.

Als erste und wichtigste Regel ergiebt sich zunächst, dass die Fällungsenergie der Salze vorzugsweise durch die Natur des Metalls bestimmt wird und nur zuweilen und in nur geringem Grade von der Natur der Säure abhängig zu sein scheint. Dies geht am klarsten daraus hervor, dass die Salze eines und desselben Metalles bezüglich ihrer Fällungsenergie relativ wenig Abweichungen zeigen, gleichviel ob die Säure organisch oder anorganisch, mit hoher oder verschwindend geringer Fällungsenergie begabt ist.

Die Alkalisalze oder — wenn wir die freien Säuren diesen anschliessen wollen — diejenigen Salze, deren metallische Elemente einwerthig sind, besitzen die kleinsten Energieen; und zwar ist von den Verbindungen einer und derselben Säure das Kaliumsalz ausnahmslos mit der schwächsten, die Säure selbst mit der stärksten Kraft ausgestattet, während das Natrium- und Ammoniumsalz zwischen beiden, zu einander aber in keinem bestimmten Verhältnisse stehen. Weit beträchtlicher ist die Fällungsenergie bei den Salzen, die zweiwerthige Metalle enthalten, ohne dass unter diesen selbst eine bestimmte Reihenfolge obwaltete — am grössten aber bei den Salzen dreiwerthiger Metalle, d. h. bei den Eisenoxyd-, Chromoxyd- und Thonerdeverbindungen, von

denen wiederum die Chromoxydsalze eine etwas niedrigere Stufe einzunehmen scheinen als die übrigen. Auch nicht eine Zahl widerspricht dieser Regel, und die Differenzen zwischen den Fällungsenergieen der Glieder dieser drei Gruppen von Salzen sind so beträchtlich und Uebergänge von der einen zur anderen fehlen so vollständig, dass in dieser Gruppirung durchaus keine Willkür liegt.

Für Doppelsalze mit Metallen von verschiedener Werthigkeit gilt ohne Ausnahme der Satz, dass sie sich wie Salze des Metalles von der höheren Valenz verhalten. Das schwefelsaure Eisenoxydul-Ammon schliesst sich, was seine Fällungsenergie betrifft, nicht dem Ammonium-, sondern dem Eisenoxydulsulfat an, und die Alaune besitzen dieselbe hohe Fähigkeit, Schwefelarsenlösungen auszufällen, wie die einfachen Salze der in ihnen enthaltenen trivalenten Metalle. Interessant ist, dass die Ferro- und die Ferridcyanverbindung des Kaliums auch von diesem Gesichtspunkte aus nicht als Doppelsalze erscheinen; ihre geringe Fällungsenergie verweist sie auf das Unzweifelhafteste in die Reihe der einfachen Kaliumverbindungen.

Die Natur der nichtmetallischen Bestandtheile ist, wie erwähnt, auf die Fällungsenergie der Salze von nur geringem Einflusse — immerhin aber bezüglich der Chloride, Sulfate und Nitrate, für welche die meisten Beobachtungen vorliegen, ganz unverkennbar. Die Tabelle lehrt, dass ein jedes Chlorid mit höherer Fällungsenergie begabt ist, als das Sulfat und das Nitrat desselben Metalles. Diese Regelmässigkeit ist eine ganz durchgreifende, während das Verhältniss zwischen salpeter- und schwefelsauren Salzen etwas schwankt. Dementsprechend nimmt auch die Chlorwasserstoffsäure mit ihrer hohen Energie eine isolirte und höhere Stellung ein, als die mit geringerer und etwa gleicher Wirkungsfähigkeit begabten beiden anderen Säuren. Der Einfluss der Säuren ist freilich nur in diesem sehr bescheidenen Umfange bemerkbar; was die fast völlig unwirksamen organischen Säuren betrifft, so scheint er überhaupt nicht zu existiren; denn die Fällungsenergie des oxalsauren und weinsauren Kaliums übertrifft sogar die des Sulfats um ein Geringes.

Alle diese erwähnten eigenthümlichen Regelmässigkeiten verdanken wohl kaum dem blossen Zufall ihre Existenz. Aehnlichen Zahlenverhältnissen begegnet man übrigens noch an einer anderen Stelle, nämlich in Stingl u. Morawsky's Arbeit: „Ueber die Gewinnung von Schwefel aus schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff.“ [1]) Wirken diese beiden Gase in rein wässriger Lösung auf einander ein, so entsteht eine Schwefelemulsion, die sich lange unverändert hält, während bei Gegenwart von Mineralsäuren und Salzlösungen aller Art der Schwefel flockig ausgeschieden wird. Ganz anders verhalten sich die organischen Körper; weder Zucker und Glycerin, noch Oxalsäure, Weinsäure und Essigsäure schlagen den Schwefel nieder, während die Salze der drei Säuren, welche eine anorganische Basis enthalten, Ausfällung bewirken. Die genannten Autoren haben nun gefunden, dass zum vollständigen Ausfällen derselben Schwefelmenge sehr verschiedene Mengen verschiedener Salze nöthig sind, die sie derart ermittelten, dass sie je 100 Ccm. einer und derselben Schwefelemulsion mit 10proc. Salzlösungen bis zur deutlichen Abscheidung des Schwefels titrirten. Die Bestimmungen erstreckten sich auf zwölf Salze und führten zu dem — allerdings in jener Arbeit nicht hervorgehobenen — Ergebnisse, dass die Alkalisalze weit weniger energisch auf die Schwefelemulsion einwirken, als die Salze des Magnesiums und der alkalischen Erden, während die Ammoniumverbindungen, mit Ausnahme des Carbonates, sich als so träge erweisen, dass sie den Alkaliverbindungen gegenüber eine isolirte Stellung einnehmen. Zur Ausfällung der in je 100 Ccm. derselben Emulsion vorhandenen Schwefelmenge wurden verbraucht:

von einer 10proc.	Ammoniumchlorid-Lösung	27,5	Ccm.
„ „ „	Kaliumchlorid	„	9,5	„
„ „ „	Natriumchlorid	„	8,2	„
„ „ „	Magnesiumchlorid	„	2,0	„
„ „ „	Calciumchlorid	„	1,5	„
„ „ „	Bariumchlorid	„	1,5	„

Durch gleichzeitige Ermittelung des spec. Gewichtes

[1]) Dies. Journ. [2] **20**, 276.

der verwendeten Salzlösungen fanden jene Autoren, dass innerhalb gewisser Salzreihen, also z. B. bei den Chloriden, von jener Salzlösung eine geringere Menge zur Fällung des Schwefels erforderlich ist, die bei gleichem procentischen Gehalte an Salz die grössere Dichte hat. Im Einklange hiermit und an der Hand mikroskopischer Prüfung erklären sie den physikalischen Vorgang der Abscheidung des Schwefels derart, dass sie eine Diffusion der Lösungen in das Innere der in der Emulsion schwebenden Schwefelbläschen annehmen, durch welche die Kugelgestalt zerstört und die Bildung grösserer Atomcomplexe ermöglicht werde, worauf dann die flockige Abscheidung des Schwefels erfolge.

Die in ihren Resultaten so ähnliche Wirkung der verschiedenen Salzlösungen auf Schwefelemulsion, wie auf das colloide Arsentrisulfid veranlasste mich, über diesen Theil der Abhandlung Stingl und Morawski's etwas eingehend zu berichten — in der Meinung, dass zwischen beiden Erscheinungen vielleicht ein innerer Zusammenhang bestehe. Die bis auf wenige Punkte analogen Differenzen in den Fällungsenergieen löslicher Substanzen deuten einen solchen sehr entschieden an. Im Uebrigen scheint es sich hier freilich um sehr heterogene Objecte zu handeln. Denn ebenso bestimmt jene Forscher in Harmonie mit früheren Angaben Sobrero und Selmi's[1]) der Schwefelmilch die Natur einer wahren Lösung absprechen, dieselbe vielmehr als eine Suspension winziger Bläschen erkannten, — ebenso bestimmt muss ich betonen, dass die mikroskopische Prüfung die fluorescirenden Lösungen des Schwefelarsens aller Concentrationsgrade als vollkommen homogen, als völlig frei von gesonderten Partikeln erkennen lässt. Auch wird Niemand, der die verdünnten gelben Flüssigkeiten erblickt, ohne die Ursache der Färbung zu kennen, daran zweifeln, dass dieselben wahre Lösungen seien. Concentrirte Flüssigkeiten machen freilich um so mehr den Eindruck von Suspensionen ungelöster Theilchen, je höheren Gehalt sie besitzen. Für ihre Natur als Lösung spricht der mikroskopische Befund, gegen

[1]) Gmelin-Kraut, 6. Aufl., Bd. I (2), S. 165.

dieselbe der Umstand, dass sich in engen verticalen Röhren die Wirkung der Gravitation auf das Sulfür geltend macht, so dass nach längerer oder kürzerer Frist von oben her Aufhellung der Flüssigkeit beginnt und allmählich weiterschreitet. Wie erwähnt, macht sich dieser Zerfall um so weniger geltend, je verdünnter die Flüssigkeiten sind; bei hohen Verdünnungsgraden scheint er überhaupt nicht mehr einzutreten. Höchst auffällig ist auch die Verschiedenheit der beim Verdünnen concentrirter Lösungen entstehenden und der direct bereiteten Flüssigkeiten von demselben Gehalt, namentlich aber die bei ersteren so viel grössere Unbeständigkeit. Dass indess auch sie nicht Suspensionen des unlöslichen Sulfürs sind, geht am besten daraus hervor, dass die mehr oder minder pelluciden Flüssigkeiten trübe und undurchsichtig werden, sobald man etwas Salzlösung oder freie Säure zufügt, und damit erst den Charakter einer Suspension erhalten. Prüft man eine unvollständig zerlegte Lösung unter dem Mikroskop, so erscheint das bereits unlöslich gewordene Sulfür als feine Körnelung inmitten einer sonst homogenen gelben Flüssigkeit.

Die Forderung, neben dem als absolut unlöslich bekannten Arsentrisulfid noch eine zweite wasserlösliche Modification dieser Verbindung anzuerkennen, wird vielleicht auf Widerspruch stossen und zunächst dazu führen, den gegen das Vorhandensein wahrer Lösungen sprechenden Thatsachen besonderes Gewicht beizulegen; vielleicht auch dazu, der Anschauung Berzelius', die gelben Flüssigkeiten seien Suspensionen durchsichtiger Theilchen, beizupflichten.

Die Annahme der Existenz eines löslichen Schwefelarsens ist an sich nicht absurd. Das Sulfür reiht sich damit der Zahl derjenigen Körper an, die wir in mehreren, mit verschiedenen physikalischen Eigenschaften begabten Modificationen kennen: dem Cyan, dem Schwefel, dem Phosphor u. a. m. Die chemisch in jeder Beziehung identischen Moleküle dieser Körper sind eben fähig, sich nach verschiedenen Gesetzen zu orientiren oder zu Molekülaggregaten von verschiedener Grösse zusammenzutreten. Bekanntlich vermögen die der einen Modification eigenthümlichen Mo-

lekülgruppen durch Einflüsse mannigfacher Art in solche der anderen Modification überzugehen. Fällt ein Sonnenstrahl in eine Auflösung des Schwefels in Schwefelkohlenstoff, so findet in seinem Bereiche augenblicklich Abscheidung unlöslichen Schwefels statt, und in ähnlicher Weise wirkt das Licht auf Lösungen des weissen Phosphors. Dass auch Temperaturveränderungen Uebergänge aus einem molecularen Zustande in den anderen bewirken, ist gleichfalls allbekannt. Wir kennen indess auch Substanzen, deren durch Löslichkeit in Wasser charakterisirte Modification gleich dem löslichen Arsentrisulfid schon durch blosse Berührung mit fremden, in Lösung befindlichen Stoffen in die unlösliche Modification übergehen, und die damit ebenfalls die Fähigkeit, in den vorigen Zustand zurückzukehren, vollständig verlieren. Die durch Dialyse gewonnenen colloïden Lösungen des Eisenoxydhydrates und des Thonerdehydrates, sowie der Kieselsäure gelatiniren in Berührung mit gelösten Substanzen mannigfacher Art, indem sie in den unlöslichen Zustand übergehen. Das colloïde Eisenoxydhydrat wird durch Spuren von Schwefelsäure, von Alkalien und Alkalisalzen coagulirt, durch Siedehitze aber nicht verändert. Das lösliche Kieselsäurehydat gesteht in concentrirtem Zustande schon nach kurzer Zeit freiwillig zu einer dicken gallertartigen Masse; dasselbe findet bei verdünnten Lösungen momentan statt, wenn man zu ihnen eine Spur von kohlensaurem Natron oder concentrirte Salzlösungen hinzusetzt, oder Kohlensäure in dieselben einleitet. Ausgedehnte Erfahrungen liegen über die Einwirkung gelöster Substanzen auf colloides Thonerdehydrat vor, zwar nicht was das von Graham durch Dialyse, wohl aber was das von Crum[1]) durch anhaltendes Kochen einer Lösung des basischen Acetates erhaltene betrifft; dasselbe ist in hohem Grade empfindlich gegen Citronensäure und Weinsäure, während Schwefelsäure, namentlich aber Salpeter- und Salzsäure weit träger wirken; salpetersaure, chlorsaure und essigsaure Salze wirken erst in grösserer Menge gelatinirend, rascher die Sulfate des Natriums, Magne-

[1]) Neues Handw. Bd. I, S. 352.

siums und Calciums etc. Endlich seien auch die Eiweisslösungen nicht vergessen, die durch starke überschüssige Mineralsäuren, viele Metallsalze und organische Substanzen zum Gerinnen gebracht und bekanntlich auch beim Erhitzen coagulirt werden.

So schliesst sich denn das colloïde Arsentrisulfid den gleichfalls löslichen und colloïden Modificationen der Hydroxyde des Eisens und des Aluminiums, der Kieselsäure und des Eiweisses als verwandte und in wichtigen Eigenschaften analoge Erscheinung an. Das Unvermögen, den Charakter der Löslichkeit auch im festen Zustande zu bewahren, die Unfähigkeit ihrer Moleküle, durch Membrane zu diffundiren, die hohe Stabilität der Lösungen, deren Gleichgewichtszustand schon durch das Hinzutreten vieler gelöster Stoffe gestört wird, sind allen gemeinsame Eigenthümlichkeiten, deren Zurückführung auf moleculare Anziehungen und Bewegungen zukünftiger Forschung anheimgegeben werden muss.

So sehr übrigens die colloïden Schwefelarsenlösungen an andere bekannte Erscheinungen erinnern, so bieten sie dennoch des Eigenartigen genug. Die bei der Ausfällung durch Salze in quantitativer Hinsicht sich ergebenden Regelmässigkeiten sind hierbei in erster Linie zu nennen. Sehr bemerkenswerth ist aber auch die mehrfach erwähnte Eigenthümlichkeit, dass die durch Verdünnen concentrirter Lösungen erzeugten Flüssigkeiten in Farbe, Pellucidität und Veränderlichkeit den direct bereiteten derselben Concentration so wenig gleichen. Wahrscheinlich entstehen in concentrirteren Arsenigsäurelösungen grössere Aggregate von Schwefelarsenmolekülen als in verdünnteren, die gleichwohl noch die Fähigkeit besitzen, zwischen den Wassermolekülen vertheilt zu bleiben. Solche grössere Complexe bilden sich ebenso beim Concentriren verdünnter Schwefelarsenlösungen, indem mit dem Entweichen eines Theiles des Wassers dessen moleculare Anziehungen verringert werden. Einmal entstanden, bleiben sie auch dann bestehen, wenn die Quantität des Wassers wieder vermehrt wird. Für solche Auffassung spricht auch der Umstand, dass beim Zersetzen einer verdünnten

Schwefelarsenlösung durch eine Salzlösung, welche zur Ausfällung eben noch genügt, die gelbe Flüssigkeit zunächst das Aussehen der durch Verdünnen concentrirter Lösungen entstehenden gewinnt und dann erst sich trübt. Die Moleküle des colloïden Sulfürs gehen wohl zunächst in grössere Gruppen über, aus denen schliesslich die Aggregate hervorgehen, welche die näheren Bestandtheile des unlöslichen Sulfürs bilden. Möglich ist es allerdings, dass die Verschiedenheit der beiden Modificationen des Arsensulfürs nicht in der verschiedenen Grösse der Molekülgruppen, sondern in der Anordnung (vielleicht in der mehr oder minder dichten Gruppirung) der chemischen Moleküle zu grösseren Complexen beruhe.

Die Lösung dieser und mancher anderer hier nur flüchtig gestreiften Fragen, die direct in die Molecularphysik hineinführen, muss competenteren Kennern dieses schwierigen Gebietes überlassen bleiben.

Freiberg, Laboratorium der Königl. Bergakademie, Mai 1882.

Ueber die Anfertigung und Correction der Büretten;

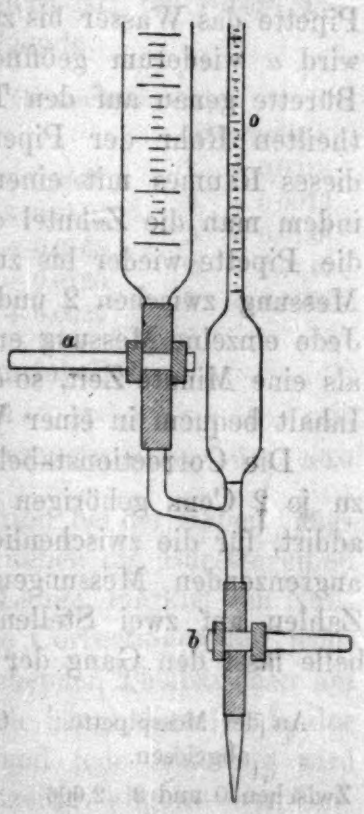
von

Dr. **Wilh. Ostwald.**

Während das wichtigste Messinstrument des analysirenden Chemikers, die Waage, längst zu einem Grade der Genauigkeit gebracht ist, welcher den Bedürfnissen der chemischen Praxis nicht nur entspricht, sondern dieselben weit übertrifft, hat der nächstwichtige messende Apparat, dessen Anwendung bei dem täglich wachsenden Umfang der maassanalytischen Methoden immer allgemeiner wird, keiner entsprechenden Pflege sich zu erfreuen. In der That benutzt man fast ausnahmslos die Bürette, wie sie aus den Händen des Fabrikanten kommt, ohne sich von der Zuverlässigkeit

ihrer Theilung zu überzeugen, und setzt sich dadurch Fehlern aus, welche die in der analytischen Methode liegenden oft um das Vielfache übersteigen. Unter den vielen Dutzenden derartiger Instrumente, welche nach und nach durch meine Hand gegangen sind, habe ich kein einziges fehlerfrei gefunden.

Eine einfache Methode, die Correctionen zu ermitteln, welche an der unmittelbaren Ablesung angebracht werden müssen, besteht darin, die Bürette mit destillirtem Wasser von Normaltemperatur zu füllen und dasselbe successive in Portionen von 2 bis 5 Ccm. in ein tarirtes Kölbchen auslaufen zu lassen. Durch Wägung dieser Quantitäten erfährt man den wahren Inhalt der Bürette zwischen den abgelesenen Theilstrichen; die Differenz zwischen den gefundenen und den abgelesenen Wassermengen ist die gesuchte Correction für die betreffende Stelle. Die Wägungen brauchen nur mässig genau (bis auf einige Milligramme) ausgeführt zu werden und beanspruchen daher wenig Zeit. Man wird dieses Verfahren dann wählen, wenn es sich gelegentlich einmal um die Correction einer einzelnen Bürette handelt. Hat man jedoch die Arbeit häufiger vorzunehmen oder vornehmen zu lassen, so empfiehlt sich der nebenstehende Apparat.



Das obere Rohr einer Pipette von 2, resp. 5 Ccm. Inhalt erhält über und unter dem Strich eine Theilung, welche direct $^1/_{100}$ Ccm. ablesen und $^1/_{1000}$ schätzen lässt; die Theilung braucht sich nur auf einige Zehntel Ccm. nach beiden Seiten zu erstrecken, muss aber möglichst genau sein. Unterhalb der zweiten Marke am unteren Rohr der Pipette wird seitlich ein Rohr angeschmolzen, welches parallel der

Pipette nach oben geführt und abgeschnitten ist. Dasselbe wird mittelst Gummischlauch und Quetschhahn mit der zu calibrirenden Bürette verbunden; ein zweiter Quetschhahn verschliesst die Messpipette am unteren Ende. Um diese einfache Vorrichtung zu benutzen, hat man nur die Bürette mit Wasser zu füllen und dafür Sorge zu tragen, dass in den Verbindungsröhren keine Luftblase bleibt. Man beginnt damit, das Wasser in der Bürette auf Null einzustellen, indem man den Hahn *a* öffnet. Darauf lässt man aus der Pipette das Wasser bis zur unteren Marke ausfliessen. Jetzt wird *a* wiederum geöffnet; man stellt das Wasser in der Bürette genau auf den Theilstrich 2 ein und liest am getheilten Rohr der Pipette unmittelbar das wahre Volum dieses Raumes mit einer Genauigkeit von 0,001 Ccm. ab, indem man die Zehntel der Theilung schätzt. Entleert man die Pipette wieder bis zur unteren Marke, so kann man die Messung zwischen 2 und 4 Ccm. vornehmen und so fort. Jede einzelne Messung erfordert bei einiger Uebung weniger als eine Minute Zeit, so dass man eine Bürette von 30 Ccm. Inhalt bequem in einer Viertelstunde calibriren kann.

Die Correctionstabelle wird entworfen, indem man die zu je 2 Ccm. gehörigen Correctionsgrössen der Reihe nach addirt, für die zwischenliegenden Ccm. die Mittelwerthe der angrenzenden Messungen interpolirt, und die erhaltenen Zahlen auf zwei Stellen abrundet. Die nachstehende Tabelle lässt den Gang der Rechnung überschauen:

An der Messpipette abgelesen.	Correction.	Correction zwischen 0 und		(interpolirt)	
Zwischen 0 und 2	2,006	+ 0,006	2	+ 0,006	1 + 0,003
„ 2 „ 4	2,010	+ 0,010	4	+ 0,016	3 + 0,011
„ 4 „ 6	2,008	+ 0,008	6	+ 0,024	5 + 0,020
„ 6 „ 8	1,998	— 0,002	8	+ 0,022	7 + 0,023
„ 8 „ 10	1,994	— 0,006	10	+ 0,018	9 + 0,020
. . .	. . .	. . .	.	. . .	. . .
. . .	. . .	. . .	.	. . .	. . .

Correctionstabelle:

Von 0 bis 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Corr. ±0,00	+0,01	+0,01	+0,02	+0,02	+0,02	+0,02	+0,02	+002	+0,02

Diese Rechnung gilt unter der Voraussetzung, dass die Pipette zwischen ihren beiden Strichen genau 2 Ccm. fasst. Um diese Voraussetzung zu prüfen, event. die nöthige Correction zu bestimmen, entleert man die Pipette 10 bis 20 Mal in ein tarirtes Glas, bestimmt das Gewicht des Wassers und daraus den Inhalt der Pipette. Es waren bei 15maligem Entleeren gefunden worden 29,9625 Grm. Wasser statt 30,0000, somit enthielt die Pipette 1,9975 Grm. statt 2,0000 oder war um 0,0025 Grm. zu klein. Daraus folgt, dass jede Ablesung um ebensoviel zu vermindern ist; die vorige Tabelle verwandelt sich dadurch in folgende:

		Correction.		Gesammtcorrection	(interpolirt)
0—2	2,0035	+ 0,0035	0—2	+ 0,0035	1 + 0,0018
2—4	2,0075	+ 0,0075	0—4	+ 0,0110	3 + 0,0073
4—6	2,0055	+ 0,0055	0—6	+ 0,0165	5 + 0,0138
6—8	1,9955	— 0,0045	0—8	+ 0,0120	7 + 0,0143
8—10	1,9915	— 0,0085	0—10	+ 0,0035	9 + 0,0078

Endgültige Correctionstabelle:

Von 0 bis	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Corr.	+0,00	+0,00	+0,01	+0,01	+0,01	+0,02	+0,01	+0,01	+0,01	±0,0

Um die Anbringung der Correction bei der Arbeit möglichst bequem zu haben, legt man neben die Bürette einen Streifen steifes Papier von gleicher Länge, markirt den Nullstrich der Bürette und schreibt die Correctionen für jedes Cubikcentimeter neben den entsprechenden Theilstrichen auf dem Streifen nieder; beim Gebrauch hängt derselbe in der richtigen Lage neben der Bürette und jede Ablesung wird erst nach Anbringung des gleichzeitig abgelesenen Correctionswerthes niedergeschrieben.

Zur Vermehrung der Genauigkeit kann man das untere Rohr der Pipette bei der Marke verjüngen; auch muss die Ausflussspitze ziemlich eng sein, damit die nachbleibende Benetzung, dem langsamen Ausfluss entsprechend, gering und gleichförmig ausfällt. Bei Wiederholung der Messungen an einer und derselben Bürette differiren die einzelnen Ablesungen bis um ± 0,01 Ccm., den Ablesefehler in der

Bürette selbst. Die Gesammtcorrectionen zeigen keinen grösseren Fehler, da die einzelnen Ablesefehler an der Bürette sich ausgleichen und die an der Messpipette kaum in's Gewicht fallen.

Wenn man auf die vorstehend beschriebene Weise Büretten calibrirt, so findet man häufig solche, deren Theilstriche durch ihre Breite die Erreichung der letzten Genauigkeit sehr erschweren. Fertigt man sich diese Instrumente selbst, so ist man in der Lage, die Striche so fein zu bekommen, als irgend erforderlich ist.

Eine geeignete Glasröhre wird am Ende in zweckentsprechender Weise ausgezogen, mit Gummischlauch und Quetschhahn versehen und nach sorgfältiger Reinigung mit Wasser gefüllt. An die Stelle des künftigen Nullstriches klebt man ein Streifchen Papier und stellt das Wasser auf den oberen Rand desselben ein. Darauf lässt man das Wasser in ein enghalsiges Messkölbchen von 25 Ccm. bis zur Marke einfliessen, wartet einige Minuten und markirt den jetzigen Wasserstand durch ein zweites Papierstreifchen, dessen oberer Rand den Meniskus tangirt. Um die durch die beiden Marken gegebene Entfernung in 250 Theile zu theilen — ich setze voraus, dass die Bürette direct $^1/_{10}$ Ccm. geben soll — benutze ich eine Spiegelglastafel, auf welche 251 parallele Striche von mindestens 20 Cm. Länge und 1 Mm. Entfernung mit Flusssäure geätzt sind. Die zu theilende Länge wird in den Zirkel genommen; eine Spitze desselben wird in den ersten Strich gesetzt und die andere so bewegt, dass sie den letzten trifft. Legt man an die beiden Spitzen ein Lineal, so sind die Punkte, in welchen die Striche das Lineal schneiden, die gesuchten Theilpunkte der Bürette. Um die Theilung auf der letzteren auszuführen, fixire ich das Lineal durch einige Schrauben, lege die mit Wachs überzogene Bürette in die Verlängerung des Lineals auf geeignete Träger und radire die Theilung mit Hülfe eines Stangenzirkels, welcher längs dem Lineal bewegt wird, nach der von Bunsen (Gasometrische Methoden 1877, S. 28) angegebenen Methode in das Wachs. Nach Anbringung der Zahlen wird die Bürette mittelst eines an einem Draht befestigten Wattebäusch-

chens drei- oder viermal mit concentrirter Flusssäure bepinselt; wäscht man nach 1—2 Minuten dauernder Einwirkung die Säure weg und entfernt das Wachs, so findet man eine vollkommen genügende Aetzung, die nur noch eingeschwärzt zu werden braucht. Die Flusssäure muss concentrirt sein und darf nur kurze Zeit wirken, da sonst ein Unterfressen eintritt. Von der Schärfe der Radirnadel hängt natürlich die Feinheit der Striche ab.

Man braucht bei dieser Methode, die Bürette anzufertigen, keineswegs die zugehörigen Röhren mit besonderer Sorgfalt auszusuchen. Denn da vollkommen cylindrische Röhren überhaupt nicht zu erlangen sind, so verschlägt es nicht viel, ob die Correctionen, die man ja unter allen Umständen anbringen muss, etwas grössere oder kleinere Werthe haben, da sie ohnedies bei Röhren von durchschnittlicher Beschaffenheit fast nie bis auf 0,2 Ccm. ansteigen.

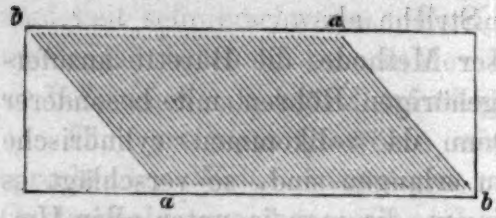
Eine mit parallelen äquidistanten Linien versehene Glasplatte, wie sie oben beschrieben wurde, ist überhaupt im Laboratorium von vielfältigster Anwendung, da sie ein schnelles und ziemlich genaues Eintheilen gestattet und in vielen Fällen die Theilmaschine ersetzt. Sie arbeitet genauer, als die von Bunsen[1]) angegebene Vorrichtung mit convergenten Linien, weil das Lineal die geätzten Linien alle unter demselben Winkel schneidet und dadurch die Spitze des Stangenzirkels immer in gleicher Weise einsetzt, was bei der anderen Vorrichtung nicht der Fall ist.

Um für alle Fälle von der einfachen bis zur doppelten Distanz zu genügen, müssten die Striche auf der Platte 1,73 mal[2]) so lang sein, als der Abstand des ersten Striches vom letzten. Giebt man also den Strichen eine Distanz von einem Millimeter, so müsste die Platte für 250 Striche etwa 44 Cm. breit sein. Theilmaschinen, welche vollkommen gerade Striche von dieser Länge ziehen, sind aber selten. Man kann die Strecke jedoch ohne Beeinträchtigung der Brauchbarkeit auf die Hälfte reduciren, wenn man die Striche in

[1]) Gasometrische Methoden S. 31.

[2]) Genau $\sqrt{3}$.

ein Parallelogramm einordnet, dessen kürzere Diagonale auf der kürzeren Seite senkrecht steht und die halbe Länge der längeren Diagonale besitzt. Man braucht dazu eine rechtwinklige Platte von 50 Cm. Länge und 17 Cm. Breite und zieht die Striche unter einem Winkel von rund 49° zur längeren Seite, wie die untenstehende Zeichnung andeutet. Sie werden alsdann etwa 22 Cm. lang; die Diagonale *aa* schneidet sie in je 1 Mm., *bb* in je 2 Mm. Entfernung, jede zwischenliegende Transversale entspricht einer Theilung zwischen diesen Grenzen. Natürlich lässt sich jede Theilung in noch grösseren Intervallen ausführen, indem man auf das halbe Intervall einstellt und jeden zweiten Strich auslässt u. s. w.



Für die meisten Zwecke braucht man keine Theilung unter 1 Mm.; um jedoch für alle Fälle bis auf 0,5 Mm. herunter gerüstet zu sein, kann man die zweite Seite der Platte mit einem ebenso angeordneten Liniensystem von 0,5 Mm. Distanz versehen. Weiter hinunter zu gehen, ist nicht zweckmässig, da alsdann die Uebertragungsfehler merklich werden.

Riga, April 1882.

Ein Nachtrag zu der Abhandlung: „Zur Kenntniss der Cholesterine“;

von

E. Schulze.

Im 25. Bande[1]) dieses Journals ist unter dem Titel: „Zur Kenntniss der Cholesterine“ eine von J. Barbieri und mir ausgeführte Arbeit zur Publication gelangt. Es möge mir gestattet sein, derselben einen Nachtrag folgen zu lassen.

In der genannten Arbeit wurde gezeigt, dass zwei aus Lupinenkeimlingen abgeschiedene Cholesterine, welche wir nach ihrem Verhalten für verschieden vom gewöhnlichen Cholesterin erklären mussten, mit letzterem darin übereinstimmen, dass sie mit Chloroform und Schwefelsäure die gleiche Farbenreaction geben.

---

[1]) S. 159—180.

Vor Kurzem hat O. Hesse[1]) gefunden, dass man eine schönere Farbenreaction erhält, wenn man die chloroformige Cholesterinlösung, statt mit concentrirter Schwefelsäure, mit einer Schwefelsäure von 1,76 spec. Gew. durchschüttelt. Die Lösung nimmt nach wenigen Minuten eine purpurrothe Färbung an, welche mehrere Stunden lang anhält.

Auch wenn man die Reaction in dieser sehr empfehlenswerthen Weise ausführt, so tritt sie bei den aus den Lupinen von uns abgeschiedenen Cholesterinen genau in der gleichen Weise auf, wie beim gewöhnlichen Cholesterin. Ich erhielt schon eine sehr schöne Färbung, wenn nur 2 Mgrm. der betreffenden Präparate in ca. 5 Ccm. Chloroform gelöst und die Lösung in einem Stöpselcylinder 4—5 Minuten lang mit dem gleichen Volum Schwefelsäure (von der angegebenen Verdünnung) durchgeschüttelt wurde. Lässt man länger stehen, so wird die Färbung noch intensiver; sie geht allmählich in Violett über; schliesslich wird die Lösung missfarbig.

Auch ein Präparat von Paracholesterin, welches ich der Güte des Herrn Prof. Reinke verdanke, gab die Reaction in der gleichen Weise.[2]) Isocholesterin dagegen verhielt sich anders. Als 1 Centigrm. davon[3]) in 5 Ccm. Chloroform gelöst und die Lösung mit dem gleichen Volum der verdünnten Schwefelsäure durchgeschüttelt wurde, zeigte die Lösung nach 10—15 Minuten noch keine deutliche Färbung (während die Schwefelsäure sich gelblich färbte und eine, freilich nur sehr schwache Fluorescenz zeigte). Bei Anwendung einer grösseren Isocholesterinmenge (3—4 Centigrm.) wurde die Chloroformschicht nach 10—15 Minuten röthlich; doch war die Färbung weniger intensiv, wie diejenige, welche sich durch ca. 2 Mgrm. gewöhnliches Cholesterin hervorbringen liess und auch niemals eine rein rothe; bei mehrstündigem Stehen ging die Färbung in ein intensives Braun über (auch die Schwefelsäure färbte sich bräunlich gelb und zeigte schwache Fluorescenz).

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **211**, 283.

[2]) Wie schon in der früheren Abhandlung erwähnt ist, und wie auch O. Hesse gefunden hat, giebt reines Cholesterin beim Durchschütteln der chloroformigen Lösung mit reiner concentrirter Schwefelsäure nicht sofort eine rothe Färbung (wie gewöhnlich angegeben wird), sondern eine gelbbraune, welche später in andere Farben (roth violett etc.) übergeht. Die Reaction stimmt also mit derjenigen überein, welche Reinke und Rodewald für das Paracholesterin angegeben haben.

[3]) Von dem am sorgfältigsten gereinigten der mir zu Gebote stehenden Präparate; über die Art und Weise, in welcher dasselbe gereinigt wurde, ist in der früheren Abhandlung S. 171 berichtet worden.

Ein Vergleich dieser Erscheinungen mit denjenigen Färbungen, welche bei Anwendung einer ganz geringen Menge (1—2 Mgrm.) von gewöhnlichem Cholesterin erhalten werden, muss zu der Schlussfolgerung führen, dass dem reinen Isocholesterin bei Behandlung mit Chloroform und verdünnter Schwefelsäure eine langsam hervortretende, schliesslich in Braun übergehende Färbung eigenthümlich ist. Unentschieden bleibt es, ob die anfangs zu bemerkende röthliche Färbung einer Beimengung von gewöhnlichem Cholesterin zuzuschreiben ist oder nicht.[1]) Jedenfalls würde diese Beimengung nur eine äusserst geringe sein können.

In der früheren Abhandlung ist die etwas difficile Frage, welche von den bis jetzt untersuchten Gliedern der Cholesteringruppe mit Bestimmtheit für chemisch einfache Substanzen erklärt werden können, flüchtig berührt worden; in Bezug auf diese Frage möchte ich noch einige Bemerkungen machen. An der einheitlichen Natur desjenigen Gliedes der Gruppe, welches in der früheren Abhandlung als „gewöhnliches Cholesterin" bezeichnet wurde, kann kaum gezweifelt werden (wie dort schon hervorgehoben wurde). Als Stütze für die Annahme, dass das Isocholesterin ein chemisch einfacher Körper sei, diente mir bei Publication meiner ersten Mittheilung[2]) über diesen Stoff der Umstand, dass der in feinen Nadeln krystallisirende Benzoësäure-Isocholesteryläther (welcher für die Trennung des Isocholesterins von Cholesterin benutzt wurde) nach wiederholtem Umkrystallisiren unter dem Mikroskop als ein homogenes Gemenge (frei von den tafelartigen Krystallen des Benzoësäure-Cholesteryläthers) erschien. Gegen diese Schlussfolgerung lässt sich aber einwenden, dass die genannte Substanz ein Gemenge von zwei in Nadeln krystallisirenden und ihren Formen nach nicht unterscheidbaren Benzoësäureäthern gewesen sein könnte. Um darauf zu prüfen, wurde der in der früheren Abhandlung[3]) beschriebene Versuch angestellt: wir zerlegten eine grössere Portion des Rohproduktes durch fractionirte Krystallisation in zwei Theile, und untersuchten die daraus gewonnenen beiden Isocholesterinpräparate. Dieselben zeigten

---

[1]) Da der Benzoësäure-Cholesteryläther in Aether leichter löslich ist, als die entsprechende Isocholesterylverbinduug (man vergl. dies. Journ. [2] 9, 325), so kann man kaum annehmen, dass es nicht möglich sein sollte, die letztere von einer Beimengung der ersteren durch wiederholtes Umkrystallisiren ganz zu befreien. Demgemäss müsste aber auch das aus dem so gereinigten Benzoësäureäther abgeschiedene Isocholesterin völlig frei von Cholesterin sein.

[2]) Dies. Journ. [2] 7, 163.

[3]) S. 168.

in ihrem Schmelzpunkt und ihrem Drehungsvermögen so geringe Differenzen[1]), dass wir sie nicht für zwei verschiedene Körper erklären konnten.

Für die einheitliche Natur des Isocholesterins spricht ferner noch die Thatsache, dass die aus drei, nach einander verarbeiteten Wollfettsorten[2]) erhaltenen Präparate dieses Körpers im Schmelzpunkt keine merkliche Differenz zeigten: der letztere lag bei allen drei Präparaten bei 137°—138°. Als endlich eine Portion des Benzoësäure-Isocholesteryläthers sehr oft umkrystallisirt[3]) und dann zerlegt wurde, resultirte ein Isocholesterinpräparat, welches bei 138,5° schmolz; der Schmelzpunkt lag also nur um ca. 1° höher, als bei den anderen Proben.

Im Hinblick auf diese Ergebnisse glaube ich es für sehr wahrscheinlich erklären zu dürfen. dass der von mir bezeichnete Alkohol ein chemisch einfacher Körper ist. Doch erleidet diese Schlussfolgerung insofern eine kleine Einschränkung, als es nach dem Verhalten der Isocholesterinpräparate gegen Chloroform und Schwefelsäure möglich erscheint, dass auch den am häufigsten umkrystallisirten Präparaten noch eine, wenn auch nur äusserst geringe Menge von gewöhnlichem Cholesterin anhaftet.

Zum Schluss noch einige Bemerkungen über die Formeln, welche den bis jetzt bekannten Cholesterinen zu geben sind. Das Moleculargewicht dieser Stoffe ist ein so hohes, dass bei denselben die Elementaranalyse keine ganz sichere Entscheidung über die richtige Formel zu geben vermag. Dem gewöhnlichen Cholesterin legt man bekanntlich in der Regel die Formel $C_{26}H_{44}O$ bei; doch ist auch die Formel $C_{25}H_{42}O$ (welcher Hesse den Vorzug giebt) zulässig. Das Isocholesterin habe ich für isomer mit dem gewöhnlichen Cholesterin erklärt, weil die bei der Analyse desselben erhaltenen Resultate[4]) eben so gut auf die Formel $C_{26}H_{44}O$

[1]) In Bezug auf die Differenz in den für das spec. Drehungsvermögen der beiden Präparate gefundenen Werthen ist zu bemerken, dass die im Soleil-Ventzke'schen Polarisationsapparat von mir gemachten Bestimmungen nur bis auf circa $^1/_4{}^0$ genau sind. Jene Differenz würde fast völlig verschwinden, wenn entweder die für Präparat a gemachte Bestimmung um $^1/_4{}^0$ niedriger oder die für Präparat b gemachte um $^1/_4{}^0$ höher ausgefallen wäre.

[2]) Die Mittheilungen darüber finden sich in diesem Journal [2] **7**, 162 und **9**, 321, sowie im Journ. f. Landw. **1879**, S. 125.

[3]) Diese Portion wurde noch zehnmal aus einem Gemisch von Aether und Aceton umkrystallisirt, nachdem sie zuvor schon soweit gereinigt war, dass sie unter dem Mikroskop frei von den tafelförmigen Krystallen des Benzoësäure-Cholesteryläthers erschien.

[4]) Dies. Journ. [2] **7**, 173.

passten, wie die für die Elementarzusammensetzung des Cholesterins gefundenen Zahlen; ich habe aber schon in einer anderen Abhandlung[1]) darauf aufmerksam gemacht, dass die Isomerie nicht zweifellos bewiesen ist, insofern auch für das Isocholesterin eine andere Formel ($C_{25}H_{44}O$, vielleicht sogar noch $C_{24}H_{40}O$) möglich ist.[2]) Das Gleiche gilt für die aus den Pflanzen abgeschiedenen Cholesterine; die Resultate der Elementaranalyse geben für sich allein keine sichere Entscheidung über die richtigen Formeln; vielleicht aber wird es künftig möglich sein, unter gleichzeitiger Berücksichtigung der Elementarzusammensetzung und der physikalischen Eigenschaften (in der schon von O. Hesse versuchten Weise) zwischen den zulässigen Formeln eine Auswahl zu treffen.

Ueber krystallinische Verbindungen des Phenols mit schwefliger Säure und Kohlensäure.

Als im März d. J. Lothar Meyer mich in Gersau am Vierwaldstätter See besuchte, theilte ich ihm im Verlauf unserer Unterhaltung über chemische Dinge mit, dass mein Assistent, Herr Klepl, eine krystallisirte Verbindung von Phenol und Kohlensäure dargestellt habe, welche, sehr unbeständig, schon bei gewöhnlicher Temperatur in ihre Bestandtheile zerfällt, worauf L. Meyer berichtete, dass Dr. Albert Hölzer in seinem Laboratorium schon vor längerer Zeit eine ähnliche Verbindung, von Phenol und schwefliger Säure, dargestellt habe. Er versprach, mir eine Mittheilung davon zur Veröffentlichung in diesem Journal zu schicken. Dieselbe ist seit drei Monaten in meinen Händen; ich bitte um Entschuldigung, dass sie erst jetzt im Journal erscheint.

Ich reihe derselben die Notiz von Klepl an.

H. Kolbe.

Ueber eine Verbindung des Schwefligsäureanhydrids mit Phenol.

(Briefliche Mittheilung von **Lothar Meyer** an **H. Kolbe.**)

Ihrem Wunsche entsprechend ergänze ich meine mündliche Mittheilung über eine leicht zerfallende Verbindung des Phenols mit dem Anhydrid der schwefligen Säure durch folgende Angaben.

[1]) Das. [2] **9**, 328, Anmerkung.

[2]) Im Hinblick auf diesen Umstand ist der Name Isocholesterin eigentlich kein correcter, da die Wahl desselben die Voraussetzung der Isomerie involvirt.

Diese Verbindung wurde im hiesigen Laboratorium im Winter 1880/81 von Dr. Albert Hölzer zuerst beim Erhitzen von trocknem Phenolnatron in Schwefligsäuregas, dann aber auch durch Einleiten dieses Gases in trocknes Phenol mit oder ohne nachfolgende Destillation erhalten. Bei letzterer geht bei 140° ein gelbes Oel über, das zu sehr grossen, schön ausgebildeten rhombischen, nahezu rechteckigen Tafeln erstarrt, welche durch mehrfache Uebereinanderlagerung der Kanten parallel gestreift erscheinen. Diese Krystalle schmelzen zwischen 25° und 30° und entstehen wieder, wenn die schweflige Säure nicht entweichen kann. An der Luft oder im Vacuum verlieren sie dieselbe rasch, indem sie zerfliessen und Phenol zurücklassen, das nach kurzer Zeit in seiner gewöhnlichen Form langer Nadeln wieder krystallisirt. In derselben Weise werden sie bei der Destillation in einem Strome von CO_2 zersetzt, während man sie in einem Strome von SO_2 sogar durch eine dunkelroth glühende Röhre destilliren kann, ohne dass irgend erhebliche Mengen von Zersetzungsprodukten entständen. Wird in die in einer SO_2-Atmosphäre geschmolzene und wieder etwas abgekühlte Masse der Krystalle ein Krystall von Phenol geworfen, so krystallisirt alles in langen Nadeln; schmilzt man diese wieder und wirft eine der beschriebenen rhombischen Tafeln hinein, so erstarrt die ganze Masse zu eben solchen Tafeln.

Aus diesem Verhalten geht hervor, dass die Krystalle eine sehr lose Verbindung von SO_2 mit Phenol sind, analog den Krystallisationen mit Wasser, Eisessig, Benzol und anderen Stoffen, eine sogenannte Molecularaddition.

Die Analyse dieser Verbindung hat Dr. Hölzer in folgender Weise ausgeführt. Ein rasch zwischen Papier abgepresster grosser Krystall wurde in verschlossenen Röhrchen gewogen, in verdünntes Bromwasser geworfen und das Röhrchen mit Wasser nachgespült, wenn nöthig, noch Bromwasser hinzugefügt, vom Tribromphenol abfiltrirt und die Schwefelsäure im Filtrat als Bariumsalz bestimmt. Es wurden erhalten:

Substanz.	$BaSO_4$	SO_2
Grm.	Grm.	%
0,1826	0,0645	9,7
0,4842	0,2626	14,9
0,4915	0,2320	12,9
0,6745	0,2939	11,9
0,4689	0,1990	11,6

Der Mangel an Uebereinstimmung rührt von der leichten Zersetzbarkeit der Substanz und möglicherweise auch daher, dass die Krystalle Mutterlauge, d. i. eine vielleicht

anders zusammengesetzte Mischung aus Phenol und SO_2 einschliessen. Die erste Analyse wurde offenbar mit zu wenig Substanz ausgeführt und ist daher nicht zu berücksichtigen, die zweite passt auf die Formel:

$$SO_2 + 4\,C_6H_6O,$$ welche 14,5 % SO_2,

die drei anderen dagegen auf eine Verbindung:

$$SO_2 + 5\,C_6H_6O,$$ welche 12,0 % SO_2

enthält. Welche von beiden Formeln die richtige ist, vermag ich im Augenblicke nicht anzugeben, werde aber gelegentlich neue Analysen ausführen lassen.

Tübingen, 23. März 1882.

Ueber eine lose Verbindung von Phenol mit Kohlensäure.

(Mitgetheilt von **Arthur Klepl**.)

Salicylsäure, Paraoxybenzoësäure, auch ein Gemenge beider, wird, im hermetisch verschlossenen Rohre auf 250° bis 260° zwei Stunden lang erhitzt, glatt in Phenol und Kohlensäure zersetzt. Während des Abkühlens erstarrt der Röhreninhalt zu Krystallen, welche den Kochsalzpyramiden mit treppenförmigen Wänden gleichen. Beim Oeffnen des zuvor in Kältemischung abgekühlten Rohres entweicht viel Kohlensäure, und die Krystalle werden weiss, undurchsichtig. Durch gelindes Erhitzen, so wie nach dem Uebergiessen mit Wasser, oder Alkohol, Aether, Chloroform, sieht man reichlich Kohlensäure daraus entweichen, und Phenol wird frei oder geht in Lösung.

Jene Krystalle schmelzen bei 37°. Lässt man die Zersetzung derselben in dem Einschmelzrohre nach Oeffnen der Spitze bei gewöhnlicher Temperatur der Luft langsam vor sich gehen, so bleibt die Krystallform derselben erhalten; nur theilweise und langsam erfolgt Schmelzung. Nach Abkühlen der geschmolzenen Substanz krystallisirt dieselbe in den Formen der Carbolsäure.

Das krystallisirte Produkt der auf 260° erhitzten Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure darf demnach als eine lose, sogenannte moleculare Verbindung von Kohlensäure und Phenol angesehen werden.

Es ist bemerkenswerth, dass die Oxybenzoësäure unter gleichen Bedingungen unverändert bleibt. Erst bei 300° bräunt sie sich.

Ueber einige Derivate der Isophtalsäure;

von

Dr. **Bruno Beyer.**

Während von der Phenylmonocarbonsäure, der gewöhnlichen Benzoësäure, bereits eine ziemlich grosse Anzahl von substituirten Verbindungen bekannt ist, sind die entsprechenden Abkömmlinge der drei Phenylendicarbonsäuren noch verhältnissmässig wenig untersucht worden. Am ausführlichsten sind vielleicht die Derivate der Orthophtalsäure, der gewöhnlichen Phtalsäure, beschrieben; die Terephtalsäure und ebenso auch die Isophtalsäure sind weit weniger genau erforscht.

Da die einschlägigen Arbeiten in der Literatur zum grössten Theil sehr zerstreut sind, so dürfte es nicht überflüssig erscheinen, eine kurze Uebersicht über die bis jetzt bekannten substituirten Isophtalsäuren vorauszuschicken.

Die Isophtalsäure wurde zuerst dargestellt i. J. 1867 von R. Fittig[1]) und genauer untersucht von R. Fittig u. J. Velguth[2]) und Henry E. Storrs u. R. Fittig.[3]) Die Letzteren zeigten auch, dass durch Erhitzen von Isophtalsäure mit rauchender Salpetersäure eine Nitroisophtalsäure entsteht (Blättchen, Schmelzpunkt 248°—249°), wahrscheinlich zugleich auch eine isomere Verbindung (Schmelzpunkt ungefähr 233°—239°). Nach diesen hat noch E. Wroblewsky[4]) mitgetheilt, dass festes Nitroxylol durch Oxydation Nitroisophtalsäure liefert. Durch Reduction ihrer Nitrosäure erhielten Henry E. Storrs u. R. Fittig[5]) eine Amidoisophtalsäure (Blättchen, Schmelzpunkt über 300°).

Von Oxyisophtalsäuren sind drei bekannt. Dieselben

[1]) R. Fittig, Ann. Chem. Pharm. **148**, 1.
[2]) R. Fittig u. J. Velguth, das. **148**, 1.
[3]) Henry E. Storrs u. R. Fittig, das. **153**, 283.
[4]) E. Wroblewsky, Ber. Berl. chem. Ges. **13**, 2397.
[5]) Henry E. Storrs u. R. Fittig, a. a. O.

wurden untersucht von H. Ost[1]) (Orthophenoldicarbonsäure aus basisch-salicylsaurem Natron durch Erhitzen im Kohlensäurestrom bei 300°—400°; Schmelzpunkt über 270°, giebt mit Eisenchlorid eine röthlich-violette Färbung), von F. Tiemann u. B. Mendelsohn[2]) (durch Oxydation von Methylphlorol mit übermangansaurem Kali und nachheriges Schmelzen mit Kalihydrat), von F. Tiemann u. K. L. Reimer[3]) (α-Oxyisophtalsäure, identisch mit der Orthophenoldicarbonsäure von H. Ost, aus Paraaldehydosalicylsäure und aus Orthoaldehydoparaoxybenzoësäure durch Kalihydrat oder übermangansaures Kali, Schmelzpunkt um 300°; β-Oxyisophtalsäure, aus Orthoaldehydosalicylsäure mit Kalihydrat oder übermangansaurem Kali, Schmelzpunkt lufttrocken 239°, getrocknet 243°—244°, färbt sich mit Eisenchlorid kirschroth). Nach diesen stellte G. Hasse[4]) α- und β-Phenoldicarbonsäure dar (durch Erhitzen von Salicylsäure mit Chlorkohlenstoff und Kalihydrat im Rohr), ferner O. Jacobsen[5]) ebenfalls α-Oxyisophtalsäure (aus flüssigem Metaxylenol, aus α-Metaxylolsulfonsäure, α-Metaxylolsulfamid und α-Sulfaminisophtalsäure durch Oxydation) und β-Oxyisophtalsäure in derselben Weise (aus β-Metaxylolsulfamid und aus β-Sulfaminisophtalsäure). Weiter beschrieben M. W. Iles u. J. Remsen[6]) α-Oxyisophtalsäure (aus Xylolsulfamid und Parasulfamintoluylsäure durch Oxydation mit übermangansaurem Kali und Verschmelzen der entstandenen Sulfaminisophtalsäure mit Kalihydrat) und in gleicher Weise J. Remsen u. M. W. Iles[7]) (α-Oxyisophtalsäure durch Schmelzen von Sulfoisophtalsäure mit Kalihydrat). Dann erhielt C. L. Reimer[8]) α-Oxyisophtalsäure (durch Oxydation von Paraoxymethylsalicylsäure mit übermangansaurem Kali), weiterhin

---

[1]) H. Ost, dies. Journ. [2] **14**, 93.
[2]) F. Tiemann u. B. Mendelsohn, Ber. Berl. chem. Ges. **10**, 57.
[3]) F. Tiemann u. K. L. Reimer, das. **10**, 1562.
[4]) G. Hasse, das. **10**, 2185.
[5]) O. Jacobsen, das. **11**, 374, 893.
[6]) M. W. Iles u. J. Remsen, das. **11**, 464.
[7]) J. Remsen u. M. W. Iles, das. **11**, 579.
[8]) C. L. Reimer, das. **11**, 790.

C. Schall[1]) dieselbe α-Oxyisophtalsäure (aus α-Methoxyisophtalsäure durch Erhitzen mit Salzsäure im Rohre oder mit Kalihydrat) und β-Oxyisophtalsäure in gleicher Weise (aus β-Methoxyisophtalsäure und Salzsäure). Eine sorgfältige Zusammenstellung der Literaturangaben über diese Verbindungen wurde von F. Tiemann[2]) gegeben. Ferner stellte noch K. Heine[3]) γ-Oxyisophtalsäure dar (durch Schmelzen von γ-Sulfoisophtalsäure mit Kalihydrat; Schmelzpunkt 284° bis 285°, wird durch Eisenchlorid schwach gelb gefärbt) und ebenso H. Lönnies[4]) (dieselbe γ-Oxyisophtalsäure aus γ-Sulfoisophtalsäure durch Schmelzen mit Kalihydrat; Schmelzpunkt 288°). Schliesslich wurde noch beobachtet von J. Schreder[5]) γ-Oxyisophtalsäure (aus Rufigallussäure durch schmelzendes Kalihydrat), von G. L. Ciamician[6]) α-Oxyisophtalsäure (aus Aldehydharz mit Kalihydrat; wurde sehr wahrscheinlich in derselben Weise schon früher von H. Hlasiwetz u. L. Barth[7]) erhalten) und von O. Jacobsen u. O. Lönnies[8]) α-Oxyisophtalsäure (durch Schmelzen von α-Sulfoisophtalsäure mit Kalihydrat).

Eine Jodisophtalsäure vermochte P. Weselsky[9]) durch Behandeln von Isophtalsäure mit Jod und Quecksilberoxyd nicht darzustellen.

Ueber Sulfoisophtalsäuren berichten J. Remsen und J. Remsen u. M. W. Iles[10]) (Sulfaminisophtalsäure und Sulfoisophtalsäure), K. Heine[11]) (γ-Sulfoisophtalsäure durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Isophtalsäure),

---

[1]) C. Schall, Ber. Berl. chem. Ges. **12**, 816.
[2]) F. Tiemann, das. **12**, 1338.
[3]) K. Heine, das. **13**, 491.
[4]) H. Lönnies, das. **13**, 703.
[5]) J. Schreder, Monatshefte f. Chem. **1**, 431.
[6]) G. L. Ciamician, das. **1**, 197 u. Ber. Berl. chem. Ges. **13**, 1864.
[7]) H. Hlasiwetz u. L. Barth, Ann. Chem. Pharm. **139**, 82.
[8]) O. Jacobsen u. O. Lönnies, Ber. Berl. chem. Ges. **13**, 1556.
[9]) P. Weselsky, Ann. Chem. Pharm. **174**, 99.
[10]) J. Remsen und J. Remsen u. M. W. Iles, Ber. Berl. chem. Ges. **11**, 1328, 2087.
[11]) K. Heine, a. a. O.

H. Lönnies[1]) (γ-Sulfoisophtalsäure aus Isophtalsäure durch Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure bei 200°), O. Jacobsen u. O. Lönnies[2]) (α-Sulfoisophtalsäure durch Oxydation von α-Metaxylolsulfosäure mit übermangansaurem Kali; Schmelzpunkt 235°—240°), R. D. Coale u. J. Remsen[3]) (Sulfoisophtalsäure aus Sulfaminmetatoluylsäure mittelst übermangansauren Kalis in saurer Lösung). Sulfaminisophtalsäure entsteht nach M. W. Iles u. J. Remsen[4]) (aus Xylolsulfamid und Parasulfamintoluylsäure und übermangansaurem Kali; Schmelzpunkt 282°—284°), nach O. Jacobsen[5]) (α-Sulfaminisophtalsäure durch Oxydation von α-Metaxylolsulfamid und Sulfaminmetatoluylsäure; Anhydrosulfaminisophtalsäure aus α-Metaxylolsulfamid und α-Sulfamintoluylsäure mit übermangansaurem Kali, Schmelzpunkt 289°), und nach R. D. Coale u. J. Remsen[6]) (Anhydrosulfaminisophtalsäure aus Sulfaminmetatoluylsäure und übermangansaurem Kali in alkalischer Lösung).

Hydroisophtalsäuren sind bislang noch nicht dargestellt worden.

Thioisophtalsäure beschreibt J. Schreder[7]) nur flüchtig als ölige Masse (erhalten durch Digeriren von Isophtalsäurephenyläther mit Kaliumsulfhydrat).

Ich habe die Untersuchungen von Henry E. Storrs u. R. Fittig[8]) zunächst weiter fortgeführt und damit begonnen, die Abkömmlinge der Isophtalsäure genauer zu studiren.

---

[1]) H. Lönnies, a. a. O.

[2]) O. Jacobsen u. O. Lönnies, Ber. Berl. chem. Ges. 13, 1556.

[3]) R. D. Coale u. J. Remsen, das. 14, 2278; Amer. chem. journ. 1881, S. 204.

[4]) M. W. Iles u. J. Remsen, Ber. Berl. chem. Ges. 11, 464.

[5]) O. Jacobsen, das. 11, 893; 12, 2316; 13, 1554.

[6]) R. D. Coale u. J. Remsen, a. a. O.

[7]) J. Schreder, Ber. Berl. chem. Ges. 7, 704.

[8]) Henry E. Storrs u. R. Fittig, a. a. O.

Vorerst war es von Werth, aus der bereits bekannten Nitro- resp. Amidoisophtalsäure vermittelst der Diazoverbindung die zugehörige Oxysäure zu gewinnen, um so die Reihe zu bestimmen, welcher dieselben angehören. Ferner sollte versucht werden, die isomeren Nitro- und Amidoisophtalsäuren darzustellen und schliesslich von den Diazoverbindungen ausgehend, durch Einwirkung rauchender Halogenwasserstoffsäuren und anderer Agentien die betreffenden durch Halogene u. a. m. substituirten Isophtalsäuren zu bereiten und auf ihr Verhalten zu prüfen.

Die Ergebnisse meiner Arbeit, soweit sie bis jetzt gediehen ist, sollen im Folgenden ausführlich mitgetheilt werden.

In Bezug auf die Verbrennungen sei erwähnt, dass dieselben sämmtlich in einem an beiden Seiten offenen Rohre vorgenommen wurden unter Anwendung von Kupferoxyd und Sauerstoffgas; bei den stickstoffhaltigen Körpern wurde überdies eine lange Spirale von metallischem Kupfer, bei den chlorhaltigen Verbindungen eine dergleichen von Silber vorgelegt. Bei Ausführung der Stickstoffbestimmungen, ausschliesslich volumetrisch nach der Methode von Dumas, wurde ebenfalls ein an beiden Seiten offenes Rohr benutzt, und genau in der Weise verfahren, welche kürzlich K. Zulkowsky[1]) empfohlen hat; zum Auffangen des Stickstoffs diente der äusserst bequeme Apparat von W. Städel.[2]) Die Bestimmung der Halogene in den substituirten Verbindungen nach der Methode von Carius mittelst rauchender Salpetersäure und Erhitzen auf 250° lieferte stets viel zu geringe Werthe; die einer höheren Temperatur ausgesetzten Röhren explodirten sämmtlich, obwohl dieselben vorher wiederholt aufgeblasen und auch sonstige Vorsichtsmaassregeln nicht verabsäumt wurden. Dagegen leistete das Glühen der Substanz mit Aetzkalk sehr gute Dienste. Schliesslich sei noch angeführt, dass zu den Löslichkeitsbestimmungen das Verfahren von V. Meyer[3]) in Anwendung kam.

[1]) K. Zulkowsky, Ber. Berl. chem. Ges. **13**, 1096.
[2]) W. Städel, Zeitschr. analyt. Chem. **19**, 452.
[3]) V. Meyer, Ber. Berl. chem. Ges. **8**, 998.

Isophtalsäure, $C_6H_4(COOH)_2$.

Zur Darstellung der Isophtalsäure diente das von R. Fittig[1]) angegebene Verfahren, nämlich Oxydation von Steinkohlentheerxylol mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure und Trennung des erhaltenen Gemisches der Terephtalsäure und Isophtalsäure mit Hülfe der Barytsalze. Die so bereitete Säure hat die für Isophtalsäure charakteristischen Eigenschaften; ihre Reinheit wurde überdies durch eine Verbrennung constatirt.

0,2618 Grm. Substanz, bei 150° getrocknet, lieferten 0,5528 Grm. CO_2 (= 0,1508 Grm. C) und 0,0956 Grm. H_2O (= 0,0106 Grm. H).

	Berechn. für $C_6H_4(COOH)_2$.			Gefunden.
C_8	= 95,76	=	57,83 %	57,60
H_6	= 6	=	3,62	4,08
O_4	= 63,84	=	38,55	—
	165,60		100,00	

γ-Mononitroisophtalsäure, $C_6H_3\begin{matrix}|\\|\\|\end{matrix}\begin{matrix}NO_2\\(COOH)_2\end{matrix} + 1\frac{1}{2}H_2O$.

Zur Ueberführung der Isophtalsäure in ihre Mononitroverbindung erhitzte ich dieselbe nach der Vorschrift von Henry E. Storrs u. R. Fittig[2]) mit rauchender Salpetersäure, bis eine in Wasser gegossene Probe keinen Niederschlag mehr abschied. Hierbei kam auf einen Theil Substanz die zehnfache Menge Salpetersäure zur Verwendung. Portionen von 1100 Grm. Gemisch, in der angegebenen Weise verarbeitet, bedurften zur Beendigung der Reaction des Erhitzens von ungefähr 20—30 Stunden.

Die so dargestellte Mononitroisophtalsäure hat den richtigen Schmelzpunkt 249° und die übrigen von ihren Entdeckern angegebenen Eigenschaften. Dieselbe gehört, wie weiter unten durch ihre Umwandlung in γ-Oxyisophtalsäure gezeigt werden wird, in die sogenannte γ-Reihe und soll deshalb von vornherein in dieser Weise bezeichnet werden. Das

[1]) R. Fittig, Ann. Chem. Pharm. 153, 268.
[2]) Henry E. Storrs u. R. Fittig, das. 153, 285.

Auftreten einer isomeren Verbindung in geringer Menge wurde ebenfalls beobachtet, wie schon in einer vorläufigen Mittheilung über diese Verbindungen[1]) kurz angedeutet worden ist; es sind jedoch vorerst die Untersuchungen darüber nicht weiter fortgesetzt worden.

Den sorgfältigen Beobachtungen, welche bereits über die gewöhnliche Mononitroisophtalsäure vorliegen, ist nichts Bemerkenswerthes hinzuzufügen; ich kann dieselben allenthalben vollkommen bestätigen. Zur Ergänzung sind nur noch die Reactionen der Säure und die Bestimmungen ihrer Löslichkeit und des Krystallwassergehaltes anzuführen.

Mononitroisophtalsaures Kalium (neutrales) giebt keine Fällung mit $MgSO_4$, $HgCl_2$, $MnSO_4$, $Co(NO_3)_2$, $Ni(NO_3)_2$. Beim Versetzen der concentrirten Lösung mit $CaCl_2$, $Sr(NO_3)_2$ und $BaCl_2$ entsteht ebenfalls kein Niederschlag, bei längerem Stehen krystallisiren jedoch die betreffenden nitroisophtalsauren Salze allmählich aus, namentlich wenn die Flüssigkeit vorher erhitzt wurde. Dagegen erzeugen schon in der Kälte Fällungen:

$ZnSO_4$, weisser Niederschlag, heiss löslich,
$CdSO_4$, desgl. desgl.,
Fe_2Cl_6, braunrother Niederschlag, auch in der Hitze unlöslich,
$CuSO_4$, blauer, gelatinöser Niederschlag, desgl.,
$AgNO_3$, weisser, krystallinischer Niederschlag, heiss etwas löslich,
$Pb(CH_3 . CO_2)_2$, weisser Niederschlag, unlöslich,
$Hg_2(NO_3)_2$, desgl. desgl.

Die Löslichkeitsbestimmungen ergaben:

a) Wasser von 15°:

1) 16,5824 Grm. Lösung hinterliessen nach dem Abdampfen auf dem Wasserbade und Trocknen des Rückstandes bei 150° 0,0248 Grm. Substanz (Wasser = 16,5576 Grm.).

2) 16,8000 Grm. Lösung lieferten, ebenso behandelt, 0,0244 Grm. Substanz (Wasser = 16,7756 Grm.).

3) 15,5553 Grm. Lösung lieferten 0,0222 Grm. Substanz (Wasser = 15,5331 Grm.).

b) Wasser von 16°:

4) 5,0823 Grm. Lösung lieferten 0,0090 Grm. Substanz (Wasser = 5,0733 Grm.).

[1]) B. Beyer, dies. Journ. [2] 22, 351.

5) 6,4905 Grm. Lösung lieferten 0,0110 Grm. Substanz (Wasser = 6,4795 Grm.).

6) 9,5009 Grm. Lösung lieferten 0,0155 Grm. Substanz (Wasser = 9,4854 Grm.).

c) Wasser von 99°:

7) 19,8482 Grm. Lösung lieferten 8,8866 Grm. Substanz (Wasser = 10,9616 Grm.).

8) 13,9682 Grm. Lösung lieferten 6,2486 Grm. Substanz (Wasser = 7,7246 Grm.).

9) 16,5774 Grm. Lösung lieferten 7,4383 Grm. Substanz (Wasser = 9,1391 Grm.).

Demnach lösen 100 Thle. Wasser von

15°	0,149	0,146	0,143	(i. M. = 0,146),
16°	0,178	0,170	0,165	(i. M. = 0,171),
99°	81,07	80,83	81,39	(i. M. = 81,10)

Thle. Substanz, oder es löst sich 1 Thl. Substanz in

685 Thln. Wasser von 15°,
585 „ „ „ 16°,
1,23 „ „ „ 99°.

Wie man sieht, ist die Löslichkeit in heissem Wasser sehr gross. Dem entsprechend verhält sich auch die heiss gesättigte Lösung; dieselbe erstarrt schon bei geringem Erkalten zu einer festen, sehr harten Masse.

Die Reinheit meiner Säure wurde überdies durch Analysen bestätigt.

1) 0,5129 Grm. Substanz, bei 150° getrocknet, lieferten 0,8538 Grm. CO_2 (= 0,2329 Grm. C) u. 0,1229 Grm. H_2O (= 0,0137 Grm. H).

2) 0,5546 Grm. Substanz lieferten 33 Ccm. N bei 22° u. 748 Mm. (= 0,0368 Grm. N).

Berechn. für $C_6H_3\begin{cases}NO_2\\(COOH)_2\end{cases}$.			Gefunden.	
			1.	2.
C_9 =	95,76 =	45,49 %	45,42	—
H_3 =	5 =	2,37	2,68	—
N =	14,01 =	6,65	—	6,63
O_6 =	95,76 =	45,49	—	—
	210,53	100,00		

Die Säure krystallisirt mit $1^1/_2$ Molekülen Krystallwasser, welches sie beim Erhitzen leicht verliert (unter lebhaftem Verknistern und Umherspritzen bei rascher Temperatursteigerung).

1) 0,5812 Grm. Substanz (abgepresst) verloren beim Trocknen auf 150° 0,0671 Grm. H_2O (= 11,55 %).
2) 0,6463 Grm. Substanz verloren 0,0719 Grm. H_2O (= 11,14 %).
3) 0,9326 „ „ „ 0,1062 „ „ (= 11,39 „).
4) 0,8433 „ „ „ 0,0950 „ „ (= 11,28 „).

Berechn. für $C_6H_3\begin{cases}NO_2\\(COOH)_2\end{cases} + 1^1/_2\,H_2O$.			Gefunden.			
			1.	2.	3.	4.
$C_6H_3\begin{cases}NO_2\\(COOH)_2\end{cases}$	= 210,53	= 88,65 %	—	—	—	—
$1^1/_2\,H_2O$	= 26,94	= 11,35	11,55	11,14	11,39	11,28
	237,47	100,00				

Salze der γ-Mononitroisophtalsäure.

Ausser den schon von Henry E. Storrs u. R. Fittig[1]) in der oben mehrfach erwähnten Abhandlung beschriebenen Calcium- und Bariumverbindungen habe ich noch eine grössere Anzahl Salze dieser Säure dargestellt und untersucht. Man erhält dieselben durch Zufügen der freien Säure zu den in Wasser gelösten oder suspendirten Carbonaten, und die in Wasser unlöslichen durch Fällen des neutralen Kaliumsalzes mit den betreffenden Metallsalzlösungen. Sie zeigen fast sämmtlich ein ähnliches Verhalten, wie die nitrophtalsauren Salze, indem sie bei starkem Erhitzen für sich verpuffen und explodiren. Die bemerkenswerthe Eigenschaft, durch den Einfluss des Lichtes eine violettröthliche Farbe anzunehmen, findet sich nur bei den Salzen von Ca, Sr, Ba.

γ-Mononitroisophtalsaures Kalium,

$$C_6H_3\begin{cases}NO_2\\(COOK)_2\end{cases} + 1^1/_2\,H_2O.$$

Es ist in Wasser äusserst leicht löslich, so dass man es kaum daraus in deutlichen Krystallen gewinnen kann. Es löst sich leicht auch in wässrigem Alkohol und krystallisirt aus diesem Lösungsmittel mit $1^1/_2$ Molekülen Wasser in feinen Nadeln, die meist zu einem filzigen Haufwerk vereinigt sind. Beim Erwärmen auf 100° verliert das Salz

[1]) Henry E. Storrs u. R. Fittig, a. a. O.

$^1/_2$ Molekül Wasser, färbt sich dann schwach gelb und verglimmt bei höherer Temperatur zu einer schwarzen, kohligen Masse unter lebhaftem Aufblähen und bedeutender Volumvergrösserung (ähnlich dem charakteristischen Verglimmen des Rhodanquecksilbers). Dieselbe Erscheinung zeigt übrigens auch das β-mononitrophtalsaure Kalium (vergl. darüber O. Miller.[1]) Bei raschem Erhitzen zersetzt sich das Salz unter schwacher Explosion mit Feuererscheinung. Am leichtesten rein wird es erhalten, wenn man seine concentrirte wässrige Lösung in starken Alkohol einfliessen lässt, wobei es sich undeutlich krystallinisch abscheidet.

a) Bestimmung des Kaliums in bei 160° getrocknetem Salz:

1) 0,3011 Grm. Substanz lieferten 0,1815 Grm. K_2SO_4 (= 0,0815 Grm. K).

2) 0,3465 Grm. Substanz lieferten 0,2093 Grm. K_2SO_4 (= 0,0940 Grm. K).

b) Bestimmung des Kaliums in bei 100° getrocknetem Salz:

3) 0,0813 Grm. Substanz lieferten 0,0462 Grm. K_2SO_4 (= 0,0207 Grm. K).

4) 0,2730 Grm. Substanz lieferten 0,1535 Grm. K_2SO_4 (= 0,0689 Grm. K).

5) 0,1002 Grm. Substanz lieferten 0,0562 Grm. K_2SO_4 (= 0,0252 Grm. K).

6) 0,1137 Grm. Substanz lieferten 0,0640 Grm. K_2SO_4 (= 0,0287 Grm. K).

7) 0,2723 Grm. Substanz lieferten 0,1536 Grm. K_2SO_4 (= 0,0689 Grm. K).

c) Bestimmung des Kaliums in unter dem Exsiccator über Schwefelsäure getrocknetem Salz:

8) 0,3609 Grm. Substanz lieferten 0,1985 Grm. K_2SO_4 (= 0,0891 Grm. K).

9) 0,3413 Grm. Substanz lieferten 0,1873 Grm. K_2SO_4 (= 0,0841 Grm. K).

d) Bestimmung des Krystallwassers in Salz aus 60proc. Alkohol krystallisirt und unter dem Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet, durch Erhitzen auf 160°:

10) 0,2077 Grm. Substanz verloren 0,0171 Grm. H_2O (= 8,25 %).

11) 0,3259 „ „ „ 0,0267 „ „ (= 8,24 „).

12) 0,3735 „ „ „ 0,0307 „ „ (= 8,28 „).

13) 0,0645 „ „ „ 0,0053 „ „ (= 8,30 „).

---

[1]) O. Miller, Ann. Chem. Pharm. **208**, 223; Journ. russ. chem. Ges. **10**, 192.

Berechn. f. $C_6H_3\begin{cases}NO_2\\(COOK)_2\end{cases}+1^1/_2H_2O$.			Gefunden.					
			8.	9.	10.	11.	12.	13.
$C_6H_3\begin{cases}NO_2\\(COO)_2\end{cases}$	= 208,53	= 66,51 %	—	—	—	—	—	—
K_2	= 78,08	= 24,90	24,70	24,68	—	—	—	—
$1^1/_2H_2O$	= 26,94	= 8,59	—	—	8,25	8,24	8,28	8,30
	313,55	100,00						

Berechn. für $C_6H_3\begin{cases}NO_2\\(COOK)_2\end{cases}+H_2O$ = 304,57.			Gefunden.				
			3.	4.	5.	6.	7.
K_2	= 78,08	= 25,64 %	25,40	25,27	25,20	25,30	25,30

Berechn. für $C_6H_3\begin{cases}NO_2\\(COOK)_2\end{cases}$.			Gefunden.	
			1.	2.
$C_6H_3\begin{cases}NO_2\\(COO)_2\end{cases}$	= 208,53	= 72,76 %	—	—
K_2	= 78,08	= 27,24	27,08	27,18
	286,61	100,00		

e) Bestimmung der Löslichkeit in Alkohol von 80 % bei 15°:

14) 14,7823 Grm. Lösung hinterliessen nach dem Abdampfen auf dem Wasserbade und Trocknen des Rückstandes bei 160° 0,1084 Grm. Substanz (Alkohol = 14,6739 Grm.).

15) 15,3400 Grm. Lösung hinterliessen 0,1139 Grm. Substanz (Alkohol = 15,2261 Grm.).

Demnach lösen 100 Thle. Alkohol von 80 % bei 15°:

0,739 0,749 (i. M. = 0,744) Thle. Salz

oder 1 Thl. Salz löst sich in 134 Thln. Alkohol von 80 % bei 15°.

γ-Mononitroisophtalsaures Natrium,

$$C_6H_3\begin{cases}NO_2\\(COONa)_2\end{cases}+H_2O.$$

Verhält sich ähnlich wie das Kaliumsalz. Aus wässrigem Alkohol krystallisirt dasselbe mit einem Molekül Wasser in schönen, zu büschelförmigen und kugligen Aggregaten vereinigten, farblosen Nadeln, die sich nicht am Lichte färben. Das Salz lässt sich ebenfalls am leichtesten rein erhalten durch Fällen seiner concentrirten wässrigen Lösung mit starkem Alkohol, wobei es sich in kurzen Nadeln absetzt. Unter dem Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet verliert es bei 100° nichts an Gewicht; über 160° färbt es sich röthlich gelb, höher erhitzt verpufft es.

a) Bestimmung des Krystallwassers in Salz, welches aus 60proc. Alkohol krystallisirt und unter dem Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet wurde; bei 160°:

1) 0,3266 Grm. Subst. verloren 0,0202 Grm. H_2O (= 6,20 %).
2) 0,4326 „ „ „ 0,0270 „ „ (= 6,26 „).

b) Bestimmung des Natriums in bei 160° getrocknetem Salz:

3) 0,4056 Grm. Substanz lieferten 0,2227 Grm. Na_2SO_4 (= 0,0722 Grm. Na).
4) 0,3064 Grm. Substanz lieferten 0,1680 Grm. Na_2SO_4 (= 0,0545 Grm. Na).

Berechn. f. $C_6H_3\begin{cases}NO_2\\(COONa)_2\end{cases}$			Gefunden.	
			3.	4.
$C_6H_3\begin{cases}NO_2\\(COO)_2\end{cases}$	= 208,53	= 81,94 %	—	—
Na_2	= 45,96	= 18,06	17,80	17,84
	254,49	100,00		
			1.	2.
H_2O	= 17,96	= 6,59 %	6,20	6,26

c) Bestimmung der Löslichkeit in Alkohol von 80 % bei 15°:

5) 14,2577 Grm. Lösung hinterliessen nach dem Abdampfen auf dem Wasserbade und Trocknen des Rückstandes bei 160° 0,0447 Grm. Substanz (Alkohol = 14,2130 Grm.).
6) 13,7505 Grm. Lösung hinterliessen 0,0440 Grm. Substanz (Alkohol = 13,7065 Grm.).
7) 13,4195 Grm. Lösung hinterliessen 0,0438 Grm. Substanz (Alkohol = 13,3757 Grm.).

Demnach lösen 100 Thle. Alkohol von 80 % bei 15°:

0,315 0,321 0,328 (i. M. = 0,321) Thle. Salz

oder 1 Thl. Salz löst sich in 312 Thln. Alkohol von 80 % bei 15°.

γ-Mononitroisophtalsaures Ammonium.

Krystallisirt aus Wasser in glänzenden Blättchen, welche denen der freien Säure sehr ähnlich sind. Beim Eindampfen seiner Lösung auf dem Wasserbade geht es unter Verlust von Ammoniak in das saure Salz über, ebenso beim Trocknen unter dem Exsiccator über Schwefelsäure. Durch Erhitzen auf 100° verliert es nichts an Gewicht.

Es verloren beim Trocknen bei 100°:

0,2676 Grm. Substanz = 0,0017 Grm.
0,3893 „ „ = 0,0017 „
0,3305 „ „ = 0,0024 „

Bestimmung des NH_4 in bei 100° getrocknetem Salz:

0,2659 Grm. Substanz lieferten 0,2577 Grm. $PtCl_6(NH_4)_2$ und diese 0,1143 Grm. Pt (= 0,0211 Grm. NH_4).

Berechn. für $C_6H_3\begin{cases}NO_2\\COOH\\COONH_4\end{cases}$			Gefunden.
$C_6H_3\begin{cases}NO_2\\COOH\\COO\end{cases}$	= 209,53	= 92,08 %	—
NH_4	= 18,01	= 7,92	7,99
	227,54	100,00	

γ-Mononitroisophtalsaures Magnesium,

$$C_6H_3\begin{cases}NO_2\\(COO)_2Mg\end{cases} + 5H_2O.$$

Farblose kleine, glänzende Krystallkörner, die sich meist in sehr harten Krusten an den Gefässwänden absetzen. Das Salz färbt sich nicht am Lichte und ist in heissem Wasser nicht viel leichter löslich, als in kaltem. Es enthält abgepresst 5 Mol. Krystallwasser, von denen beim Trocknen unter dem Exsiccator über Schwefelsäure $^1/_2$ Mol. leicht fortgeht.

a) Bestimmung des Magnesiums als $MgSO_4$:

1) 0,3202 Grm. Substanz, bei 150° getrocknet, lieferten 0,1618 Grm. $MgSO_4$ (= 0,0323 Grm. Mg).

2) 0,3135 Grm. Substanz lieferten 0,1587 Grm. $MgSO_4$ (= 0,0317 Grm. Mg).

b) Bestimmung des Krystallwassers im abgepressten Salz durch Trocknen bei 150°:

3) 0,5913 Grm. Subst. verloren 0,1635 Grm. H_2O (= 27,66 %).

4) 0,4431 „ „ „ 0,1217 „ „ (= 27,48 „).

c) Bestimmung des Krystallwassers in unter dem Exsiccator über Schwefelsäure getrocknetem Salz:

5) 0,4116 Grm. Subst. verloren 0,1047 Grm. H_2O (= 25,45 %).

6) 0,4747 „ „ „ 0,1214 „ „ (= 25,60 „).

7) 0,4765 „ „ „ 0,1207 „ „ (= 25,35 „).

8) 0,2982 „ „ „ 0,0760 „ „ (= 25,50 „).

Berechn. für $C_6H_3\begin{cases}NO_2\\(COO)_2Mg\end{cases}$			Gefunden.	
			1.	2.
$C_6H_3\begin{cases}NO_2\\(COO)_2\end{cases}$	= 208,53	= 89,70 %	—	—
Mg	= 23,94	= 10,30	10,11	10,13
	232,47	100,00		

			5.	6.	7.	8.
$4^1/_2\,H_2O$	= 80,82	= 25,80 %	25,45	25,60	25,35	25,50

			3.	4.
$5\,H_2O$	= 89,80	= 27,87 „	27,66	27,48

d) Bestimmung der Löslichkeit in Wasser bei 15°:

9) 16,1792 Grm. Lösung hinterliessen 0,3410 Grm. Subst. (Wasser = 15,8382 Grm.).

10) 17,1061 Grm. Lösung hinterliessen 0,3594 Grm. Subst. (Wasser = 16,7467 Grm.).

Demnach lösen 100 Thle. Wasser von 15°:

2,153 2,147 (i. M. = 2,148) Thle. Salz

oder 1 Thl. Salz löst sich in 46,5 Thln. Wasser von 15°.

γ-Mononitroisophtalsaures Calcium, $C_6H_3\begin{cases}NO_2\\(COO)_2Ca\end{cases} + 3^1/_2\,H_2O.$

Wurde bereits von Henry E. Storrs u. R. Fittig[1]) dargestellt und untersucht. Ich habe nur noch die Bestimmungen der Löslichkeit in Wasser bei 15° hinzuzufügen.

1) 17,2645 Grm. Lösung hinterliessen 0,1250 Grm. Subst. (Wasser = 17,1395 Grm.).

2) 17,7820 Grm. Lösung hinterliessen 0,1236 Grm. Subst. (Wasser = 17,6584 Grm.).

Demnach lösen 100 Thle. Wasser von 15°:

0,730 0,700 (i. M. = 0,715) Thle. Salz

oder 1 Thl. Salz löst sich in 140 Thln. Wasser von 15°.

γ-Mononitroisophtalsaures Barium, $C_6H_3\begin{cases}NO_2\\(COO)_2Ba\end{cases} + 2^1/_2\,H_2O.$

Ebenfalls schon von Henry E. Storrs u. R. Fittig[1]) beschrieben. Das röthlich gefärbte Salz wird unter dem

[1]) Henry E. Storrs u. R. Fittig, a. a. O.

Exsiccator über Schwefelsäure gelblich, wobei es sein sämmtliches Krystallwasser verliert; bei 100° und darüber nimmt es eine dunkelgelbe Färbung an.

Es verloren nach dem Trocknen unter dem Exsiccator über Schwefelsäure beim Erhitzen auf 160°:

0,4143	Grm. Substanz	=	0,0011 Grm.
0,5933	„ „	=	0,0012 „
0,7602	„ „	=	0,0019 „
0,3014	„ „	=	0,0016 „
0,4363	„ „	=	0,0019 „
0,4262	„ „	=	0,0012 „

Bestimmung der Löslichkeit in Wasser bei 15°:

1) 17,9596 Grm. Lösung hinterliessen 0,1539 Grm. Subst. (Wasser = 17,8057 Grm.).
2) 18,0154 Grm. Lösung hinterliessen 0,1524 Grm. Subst. (Wasser = 17,8630 Grm.).
3) 18,0758 Grm. Lösung hinterliessen 0,1502 Grm. Subst. (Wasser = 17,9256 Grm.).

Demnach lösen 100 Thle. Wasser von 15°:

0,865 0,854 0,838 (i. M. = 0,852) Thle. Salz

oder 1 Thl. Salz löst sich in 117 Thln. Wasser von 15°.

γ-Mononitroisophtalsaures Strontium,

$$C_6H_3\begin{cases}NO_2\\(COO)_2Sr\end{cases} + 4^1/_2\,H_2O.$$

Krystallisirt in schönen Prismen, die meist kreuzweise und sternförmig zu hübschen Krystallaggregaten übereinander gelagert sind. Das Salz ist äusserst lichtempfindlich (färbt sich intensiv violettroth). Es enthält $4^1/_2$ Moleküle Krystallwasser, von denen 1 Mol. beim Trocknen unter dem Exsiccator über Schwefelsäure fortgeht. Bei 100° nimmt dasselbe eine deutlich gelbe Färbung an.

a) Bestimmung des Strontiums als $SrSO_4$ in bei 150° getrocknetem Salz:

1) 0,4498 Grm. Subst. liefert 0,2755 Grm. $SrSO_4$ (=0,1313 Grm. Sr).
2) 0,5888 „ „ „ 0,3611 „ „ (=0,1721 „ „).
3) 0,4471 „ „ „ 0,2742 „ „ (=0,1307 „ „).
4) 0,4385 „ „ „ 0,2698 „ „ (=0,1285 „ „).

b) Bestimmung des Krystallwassers in unter dem Exsiccator getrocknetem Salz, durch Erhitzen auf 150°:

5) 0,5486 Grm. Subst. verloren 0,0946 Grm. H_2O (= 17,24 %).
6) 0,4741 „ „ „ 0,0832 „ „ (= 17,55 „).
7) 0,5378 „ „ „ 0,0924 „ „ (= 17,20 „).

c) Bestimmung des Krystallwassers im abgepressten Salz, bei 150° getrocknet:

8) 0,5635 Grm. Subst. verloren 0,1224 Grm. H_2O (= 21,74 %).
9) 0,5259 „ „ „ 0,1137 „ „ (= 21,62 „).
10) 0,5345 „ „ „ 0,1124 „ „ (= 21,04 „).

Berechn. für $C_6H_3\begin{cases}NO_2\\(COO)_2\,Sr\end{cases}$			Gefunden.			
			1.	2.	3.	4.
$C_6H_3\begin{cases}NO_2\\(COO)_2\end{cases}$	= 208,53	= 70,51 %	—	—	—	—
Sr	= 87,20	= 29,49	29,20	29,08	29,26	29,33
	295,73	100,00				

			5.	6.	7.
$3^1/_2\,H_2O$	= 62,86	= 17,53 %	17,24	17,55	17,20

			8.	9.	10.
$4^1/_2\,H_2O$	= 80,82	= 21,46 „	21,74	21,62	21,04

d) Bestimmung der Löslichkeit in Wasser von 15°:

11) 16,0959 Grm. Lösung hinterliessen 0,0777 Grm. Substanz (Wasser = 16,0182 Grm.).
12) 16,7804 Grm. Lösung hinterliessen 0,0782 Grm. Substanz (Wasser = 16,7022 Grm.).
13) 15,8954 Grm. Lösung hinterliessen 0,0729 Grm. Substanz (Wasser = 15,8225 Grm.).

Demnach lösen 100 Thle. Wasser von 15°:
0,485 0,469 0,461 (i. M. = 0,472) Thle. Salz
oder 1 Thl. Salz löst sich in 212 Thln. Wasser von 15°.

γ-Mononitroisophtalsaures Zink,

$$C_6H_3\begin{cases}NO_2\\(COO)_2\,Zn\end{cases} + H_2O.$$

Scheidet sich aus seiner wässrigen Lösung in kleinen Körnchen, welche krystallographisch nur undeutlich ausgebildet sind, mit 1 Mol. Wasser ab.

a) Bestimmung des Krystallwassers in unter dem Exsiccator getrocknetem Salz durch Erhitzen auf 160°:

1) 0,3568 Grm. Subst. verloren 0,0224 Grm. H_2O (= 6,29 %).
2) 0,4559 „ „ „ 0,0283 „ „ (= 6,23 „).
3) 0,2831 „ „ „ 0,0183 „ „ (= 6,48 „).

b) Bestimmung des Zinks; bei 160° getrocknet, als ZnO:

4) 0,3344 Grm. Substanz lieferten 0,0996 Grm. ZnO (= 0,0799 Grm. Zn).

5) 0,2648 Grm. Substanz lieferten 0,0785 Grm. ZnO (= 0,0630 Grm. Zn).

Berechn. für $C_6H_3\begin{cases}NO_2\\(COO)_2Zn\end{cases}$.

			Gefunden.	
			4.	5.
$C_6H_3\begin{cases}NO_2\\(COO)_2\end{cases}$	= 208,53	= 76,27 %	—	—
Zn	= 64,90	= 23,73	23,90	23,80
	273,43	100,00		

			1.	2.	3.
H_2O	= 17,96	= 6,17 %	6,29	6,23	6,48

c) Bestimmung der Löslichkeit in Wasser von 15°:

6) 16,9040 Grm. Lösung hinterliessen 0,0921 Grm. Subst. (Wasser = 16,8119 Grm.).

7) 18,2133 Grm. Lösung hinterliessen 0,0986 Grm. Subst. (Wasser = 18,1147 Grm.).

8) 17,0955 Grm. Lösung hinterliessen 0,0941 Grm. Subst. (Wasser = 17,0014 Grm.).

Demnach lösen 100 Thle. Wasser von 15°:

0,548 0,545 0,554 (i. M. = 0,549) Thle. Salz

oder 1 Thl. Salz löst sich in 182 Thln. Wasser von 15°.

γ-Mononitroisophtalsaures Cadmium,

$$C_6H_3\begin{cases}NO_2\\(COO)_2Cd\end{cases} + 2H_2O.$$

Krystallisirt in farblosen, sehr feinen Nadeln, welche meist büschelförmig zu einem dichten Haufwerk zusammengeballt sind. Das Salz enthält, unter dem Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet, zwei Moleküle Krystallwasser, von denen bei 100° noch ein halbes Molekül zurückbleibt. Seine concentrirte heisse Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer dicken, steifen Gallerte.

a) Bestimmung des Cadmiums in bei 160° getrocknetem Salz als $CdSO_4$:

1) 0,3382 Grm. Substanz lieferten 0,2180 Grm. $CdSO_4$ (= 0,1174 Grm. Cd).

2) 0,3145 Grm, Substanz lieferten 0,2037 Grm. $CdSO_4$ (= 0,1097 Grm. Cd).

b) Bestimmung des Krystallwassers in unter dem Exsiccator getrocknetem Salz durch Erhitzen auf 160°:

3) 0,2873 Grm. Subst. verloren 0,0280 Grm. H_2O (= 9,80 %).
4) 0,3753 „ „ „ 0,0371 „ „ (= 9,90 „).

c) Bestimmung des Krystallwassers in bei 100° getrocknetem Salz durch Erhitzen auf 160°:

5) 0,2656 Grm. Subst. verloren 0,0063 Grm. H_2O (= 2,39 %).
6) 0,3464 „ „ „ 0,0082 „ „ (= 2,39 „).
7) 0,3216 „ „ „ 0,0071 „ „ (= 2,24 „).

Berechn. für $C_6H_3\begin{cases}NO_2\\(COO)_2Cd\end{cases}$			Gefunden.	
			1.	2.
$C_6H_3\begin{cases}NO_2\\(COO)_2\end{cases}$	= 208,53	= 65,14 %	—	—
Cd	= 111,60	= 34,86	34,74	34,88
	320,13	100,00		
			3.	4.
$2H_2O$	= 35,92	= 10,09 %	9,80	9,90
			5.	6. 7.
$^1/_2H_2O$	= 8,98	= 2,73 „	2,39	2,39 2,24

d) Bestimmung der Löslichkeit in Wasser von 15°:

8) 18,4762 Grm. Lösung hinterliessen 0,1400 Grm. Subst. (Wasser = 18,3362 Grm.).
9) 18,3697 Grm. Lösung hinterliessen 0,1371 Grm. Subst. (Wasser = 18,2326 Grm.).
10) 19,0450 Grm. Lösung hinterliessen 0,1390 Grm. Subst. (Wasser = 18,9060 Grm.).

Demnach lösen 100 Thle. Wasser von 15°:
0,764 0,752 0,736 (i. M. = 0,751) Thle. Salz
oder 1 Thl. Salz löst sich in 133 Thln. Wasser von 15°.

γ-Mononitroisophtalsaures Blei.

Wurde dargestellt durch Fällen des neutralen Kaliumsalzes in heisser wässriger Lösung mit essigsaurem Blei. Erscheint zunächst als weisser, gelatinöser, nachher mehr krystallinischer Niederschlag, in Wasser unlöslich. Das unter dem Exsiccator über Schwefelsäure getrocknete Salz ist wasserfrei. Dasselbe ist basisch (entsprechend dem Bleisalz der Nitrophtalsäure von C. Marignac[1]) und nähert sich vielleicht der Zusammensetzung: neutrales Salz + $^1/_4$ PbO.

[1]) C. Marignac, Ann. Chem. Pharm. 38, 1.

Es verloren nach dem Trocknen unter dem Exsiccator beim Erhitzen auf 160°:

0,5058	Grm. Substanz	=	0,0060 Grm.
0,3865	„ „	=	0,0044 „
0,4549	„ „	=	0,0049 „

Bestimmung des Bleies in bei 160° getrocknetem Salz als $PbSO_4$:

1) 0,3821 Grm. Substanz lieferten 0,3033 Grm. $PbSO_4$ (= 0,2071 Grm. Pb).
2) 0,4500 Grm. Substanz lieferten 0,3582 Grm. $PbSO_4$ (= 0,2446 Grm. Pb).
3) 0,4998 Grm. Substanz lieferten 0,4000 Grm. $PbSO_4$ (= 0,2732 Grm. Pb).

Berechn. für $C_6H_3\begin{cases}NO_2\\(COO)_2Pb\end{cases}$. $C_6H_3\begin{cases}NO_2\\(COO)_2Pb\end{cases} + {}^1/_4\,PbO$.

$C_6H_3\begin{cases}NO_2\\(COO)_2\end{cases}$	= 208,53 = 50,25%	$C_6H_3\begin{cases}NO_2\\(COO)_2\end{cases} + {}^1/_4O$	= 212,52 = 45,14%
Pb	= 206,40 = 49,75	$Pb + {}^1/_4\,Pb$	= 258,20 = 54,86
	414,93 100,00		470,72 100,00

Gefunden.		
1.	2.	3.
—	—	—
54,14	54,29	54,69

γ-Mononitroisophtalsaures Kupfer.

Erhalten durch Versetzen der wässrigen Lösung des neutralen Kaliumsalzes mit schwefelsaurem Kupfer. Das Salz bildet so einen blauen, gelatinösen Niederschlag, der in Wasser ganz unlöslich ist. Beim Erhitzen färbt es sich schön grün, schliesslich verpufft es. Unter dem Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet wird es wasserfrei. Dasselbe ist ebenfalls basisch und nähert sich ungefähr der Zusammensetzung: neutrales Salz + ${}^1/_2\,CuO$.

Es verloren nach dem Trocknen unter dem Exsiccator beim Erhitzen auf 160°:

0,2867	Grm. Substanz	=	0,0067 Grm.
0,2732	„ „	=	0,0056 „
0,2189	„ „	=	0,0040 „

Bestimmung des Kupfers in bei 160° getrocknetem Salz als CuO:

1) 0,2800 Grm. Subst. lieferten 0,1028 Grm. CuO (=0,0821 Grm. Cu).
2) 0,2676 „ „ „ 0,0981 „ „ (=0,0783 „ „).
3) 0,4246 „ „ „ 0,1687 „ „ (=0,1348 „ „).
4) 0,2877 „ „ „ 0,1119 „ „ (=0,0894 „ „).

Berechn. für $C_6H_3\begin{cases}NO_2\\(COO)_2Cu\end{cases}$.		$C_6H_3\begin{cases}NO_2\\(COO)_2Cu\end{cases} + {}^1/_2\,CuO$.	
$C_6H_3\begin{cases}NO_2\\(COO)_2\end{cases}$	= 208,53 = 76,71%	$C_6H_3\begin{cases}NO_2\\(COO)_2\end{cases} + {}^1/_2O$	= 216,51 = 69,51%
Cu	= 63,30 = 23,29	$Cu + {}^1/_2\,Cu$	= 94,95 = 30,49
	271,83 100,00		311,46 100,00

Gefunden.			
1.	2.	3.	4.
—	—	—	—
29,37	29,30	31,77	31,08

γ-Mononitroisophtalsaures Silber, $C_6H_3\begin{cases}NO_2\\(COOAg)_2\end{cases}$.

Scheidet sich beim Vermischen der heissen, wässrigen Lösung des neutralen Kaliumsalzes mit salpetersaurem Silber als schwach gelblich gefärbter, voluminöser Niederschlag ab, der in Wasser nur wenig löslich ist. Das Salz färbt sich am Licht und bei 100° bräunlich, höher erhitzt verpufft es sehr lebhaft (ganz ähnlich dem Silbersalz der Nitrophtalsäure, C. Marignac[1]), und der Phtalsäure, F. Lossen[2]). Unter dem Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet ist dasselbe wasserfrei.

Es verloren nach dem Trocknen unter dem Exsiccator beim Erhitzen auf 130°:

0,3079 Grm. Substanz = 0,0020 Grm.
0,4398 „ „ = 0,0024 „
0,4150 „ „ = 0,0026 „

Bestimmung des Silbers, bei 130° getrocknet, als AgCl:

1) 0,3675 Grm. Subst. lieferten 0,2480 Grm. AgCl (=0,1867 Grm. Ag).
2) 0,6336 „ „ „ 0,4293 „ „ (=0,3231 „ „).

Berechn. für $C_6H_3\begin{cases}NO_2\\(COOAg)_2\end{cases}$.			Gefunden.	
			1.	2.
$C_6H_3\begin{cases}NO_2\\(COO)_2\end{cases}$	= 208,53	= 49,20 %	—	—
Ag_2	= 215,32	= 50,80	50,80	51,00
	423,85	100,00		

[1]) C. Marignac, a. a. O.
[2]) F. Lossen, Ann. Chem. Pharm. 144, 71.

γ-Mononitroisophtalsaures Mangan,

$$C_6H_3\begin{cases}NO_2\\(COO)_2Mn\end{cases} + 5H_2O.$$

Krystallisirt in kurzen, derben Prismen, die sich an der Luft leicht bräunlich färben. Aus sehr heisser Lösung scheiden sich bei raschem Erkalten zuweilen feine Nadeln ab (wahrscheinlich von wasserfreiem Salz), welche durch längeres Stehen bei gewöhnlicher Temperatur sich vollständig in die glänzenden körnigen Krystalle des wasserhaltigen Salzes umwandeln. Das letztere enthält 5 Mol. Krystallwasser, von denen beim Trocknen unter dem Exsiccator über Schwefelsäure die Hälfte, $2^1/_2$ Mol., entweichen.

a) Bestimmung des Krystallwassers in abgepresstem Salz durch Erhitzen auf 150°:

1) 0,5413 Grm. Subst. verloren 0,1373 Grm. H_2O (= 25,36 %).
2) 0,6283 „ „ „ 0,1599 „ „ (= 25,45 „).
3) 0,4489 „ „ „ 0,1140 „ „ (= 25,40 „).
4) 0,5392 „ „ „ 0,1368 „ „ (= 25,38 „).
5) 0,6767 „ „ „ 0,1719 „ „ (= 25,42 „).

b) Bestimmung des Krystallwassers in unter dem Exsiccator getrocknetem Salz durch Erhitzen auf 150°:

6) 0,3126 Grm. Subst. verloren 0,0445 Grm. H_2O (= 14,23 %).
7) 0,3102 „ „ „ 0,0441 „ „ (= 14,23 „).
8) 0,3233 „ „ „ 0,0459 „ „ (= 14,23 „).

c) Bestimmung des Mangans in bei 150° getrocknetem Salz als $MnSO_4$:

9) 0,3594 Grm. Substanz lieferten 0,2048 Grm. $MnSO_4$ (= 0,0745 Grm. Mn).
10) 0,3345 Grm. Substanz lieferten 0,1898 Grm. $MnSO_4$ (= 0,0691 Grm. Mn).

Berechn. für $C_6H_3\begin{cases}NO_2\\(COO)_2Mn\end{cases}$.			Gefunden.	
			9.	10.
$C_6H_3\begin{cases}NO_2\\(COO)_2\end{cases}$	= 208,53	= 79,19 %	—	—
Mn	= 54,80	= 20,81	20,74	20,68
	263,33	100,00		

			6.	7.	8.
$2^1/_2 H_2O$	= 44,90	= 14,57 %	14,23	14,23	14,23

			1.	2.	3.	4.	5.
$5H_2O$	= 89,80	= 25,43 „	25,36	25,45	25,40	25,38	25,42

d) Bestimmung der Löslichkeit in Wasser von 15°:

11) 18,1013 Grm. Lösung hinterliessen 0,4324 Grm. Substanz (Wasser = 17,6689 Grm.).

12) 17,1397 Grm. Lösung hinterliessen 0,4083 Grm. Substanz (Wasser = 16,7314 Grm.).

13) 18,1425 Grm. Lösung hinterliessen 0,4323 Grm. Substanz (Wasser = 17,7102 Grm.).

Demnach lösen 100 Thle. Wasser von 15°:

2,448 2,441 2,441 (i. M. = 2,443) Thle. Salz

oder 1 Thl. Salz löst sich in 41 Thln. Wasser von 15°.

γ-Mononitroisophtalsaures Eisen(oxyd).

Dargestellt durch Fällen des neutralen Kaliumsalzes mit Eisenchlorid. Aeusserst gelatinöser, hellbrauner Niederschlag, der sich nur sehr schwer auswaschen lässt. Beim Trocknen schrumpft derselbe stark zusammen unter Annahme einer dunkelbraunen Färbung. Das Salz ist ein basisches und nähert sich etwa der Zusammensetzung: neutrales Salz + $^3/_4\,Fe_2O_3$.

Bestimmung des Eisens in bei 150° getrocknetem Salz als Fe_2O_3:

1) 0,3967 Grm. Substanz lieferten 0,1265 Grm. Fe_2O_3 (= 0,0886 Grm. Fe).

2) 0,2733 Grm. Substanz lieferten 0,0883 Grm. Fe_2O_3 (= 0,0618 Grm. Fe).

Berechn. für $\left[C_6H_3\begin{cases}NO_2\\(COO)_2\end{cases}\right]_3Fe_2$.

$\left[C_6H_3\begin{cases}NO_2\\(COO)_2\end{cases}\right]_3$	= 625,59	= 84,84 %
Fe_2	= 111,80	= 15,16
	737,39	100,00

Berechn. für $\left[C_6H_3\begin{cases}NO_2\\(COO)_2\end{cases}\right]_3Fe_2 + {}^3/_4\,Fe_2O_3$.

			Gefunden. 1.	Gefunden. 2.
$\left[C_6H_3\begin{cases}NO_2\\(COO)_2\end{cases}\right]_3 + {}^3/_4\,O_3$	= 663,25	= 77,22 %	—	—
$Fe_2 + {}^3/_4\,Fe_2$	= 195,65	= 22,78	22,35	22,62
	858,90	100,00		

γ-Mononitroisophtalsaures Kobalt,

$$C_6H_3\begin{cases}NO_2\\(COO)_2Co\end{cases} + 4^1/_2\,H_2O.$$

Scheidet sich erst aus der ziemlich concentrirten Lösung in hellrothen, rundlichen Krystallkörnern ohne deutliche krystallographische Ausbildung ab, am besten noch bei langsamer Verdunstung unter dem Exsiccator über Schwefelsäure. Das Salz enthält $4^1/_2$ Mol. Krystallwasser; beim Trocknen in höherer Temperatur nimmt es eine schön blauviolette Färbung an.

a) Bestimmung des Krystallwassers in unter dem Exsiccator getrocknetem Salz durch Erhitzen auf 160°:

1) 0,3358 Grm. Subst. verloren 0,0786 Grm. H_2O (= 23,40 %).
2) 0,2354 „ „ „ 0,0543 „ „ (= 23,05 „).
3) 0,3572 „ „ „ 0,0831 „ „ (= 23,29 „).

b) Bestimmung des Kobalts in bei 160° getrocknetem Salz als $CoSO_4$:

4) 0,2552 Grm. Substanz lieferten 0,1451 Grm. $CoSO_4$ (= 0,0550 Grm. Co).
5) 0,2717 Grm. Substanz lieferten 0,1566 Grm. $CoSO_4$ (= 0,0594 Grm. Co).

Berechn. für $C_6H_3\begin{cases}NO_2\\(COO)_2Co\end{cases}$			Gefunden.	
			4.	5.
$C_6H_3\begin{cases}NO_2\\(COO)_2\end{cases}$	= 208,53	= 78,06 %	—	—
Co	= 58,60	= 21,94	21,57	21,90
	267,13	100,00		

			1.	2.	3.
$4^1/_2\,H_2O$	= 80,82	= 23,23 %	23,40	23,05	23,29

c) Bestimmung der Löslichkeit in Wasser bei 15°:

6) 14,9593 Grm. Lösung hinterliessen 0,3175 Grm. Subst. (Wasser = 14,6418 Grm.).
7) 16,3030 Grm. Lösung hinterliessen 0,3438 Grm. Subst. (Wasser = 15,9592 Grm.).
8) 18,4812 Grm. Lösung hinterliessen 0,3890 Grm. Subst. (Wasser = 18,0922 Grm.).

Demnach lösen 100 Thle. Wasser von 15°:

2,17 2,15 2,15 (i. M. = 2,16) Thle. Salz

oder 1 Thl. Salz löst sich in 46,3 Thln. Wasser von 15°.

γ-Mononitroisophtalsaures Nickel,

$$C_6H_3\begin{cases}NO_2\\(COO)_2\end{cases}Ni + 4^1/_2\,H_2O.$$

Kleine, rundliche Körnchen von undeutlicher krystallographischer Ausbildung und bläulich-grüner Farbe, welche beim Erhitzen in gelblich-grün übergeht. Man erhält es am besten durch Eindunsten seiner wässrigen Lösung unter dem Exsiccator über Schwefelsäure. Das Salz scheidet sich dann mit $4^1/_2$ Mol. Krystallwasser ab.

a) Bestimmung des Krystallwassers in unter dem Exsiccator getrocknetem Salz durch Erhitzen auf 160°:

1) 0,3126 Grm. Subst. verloren 0,0718 Grm. H_2O (= 22,99 %).
2) 0,2851 „ „ „ 0,0653 „ „ (= 22,95 „).
3) 0,3344 „ „ „ 0,0764 „ „ (= 22,87 „).

b) Bestimmung des Nickels in bei 160° getrocknetem Salz als $NiSO_4$:

4) 0,2408 Grm. Substanz lieferten 0,1372 Grm. $NiSO_4$ (= 0,0521 Grm. Ni).

5) 0,2198 Grm. Substanz lieferten 0,1253 Grm. $NiSO_4$ (= 0,0475 Grm. Ni).

Berechn. für $C_6H_3\begin{cases}NO_2\\(COO)_2\end{cases}Ni$			Gefunden.	
			4.	5.
$C_6H_3\begin{cases}NO_2\\(COO)_2\end{cases}$	= 208,53	= 78,06 %	—	—
Ni	= 58,60	= 21,94	21,67	21,60
	267,13	100,00		

			1.	2.	3.
$4^1/_2\,H_2O$	= 80,82	= 23,23 %	22,99	22,95	22,87

c) Bestimmung der Löslichkeit in Wasser bei 15°:

6) 18,5672 Grm. Lösung hinterliessen 0,4962 Grm. Subst. (Wasser = 18,0710 Grm.).

7) 16,5203 Grm. Lösung hinterliessen 0,4406 Grm. Subst. (Wasser = 16,0797 Grm.).

8) 16,9080 Grm. Lösung hinterliessen 0,4472 Grm. Subst. (Wasser = 16,4608 Grm.).

Demnach lösen 100 Thle. Wasser von 15°:

2,75 2,74 2,72 (i. M. = 2,74) Thle. Salz

oder 1 Thl. Salz löst sich in 36,5 Thln. Wasser von 15°.

γ-Mononitroisophtalsäure-Aethyläther,

$$C_6H_3\begin{cases}NO_2\\(COOC_2H_5)_2\end{cases}.$$

Wurde bereits von Henry E. Storrs u. R. Fittig[1]) untersucht. Der von mir dargestellte Aether zeigt den richtigen Schmelzpunkt 83,5° und die übrigen von seinen Entdeckern angegebenen Eigenschaften. Ich bereitete ihn nur, um daraus durch Reductionsmittel direct den Aether der Amidosäure zu gewinnen. Den genauen und sorgfältigen Angaben der beiden früheren Forscher möchte ich noch Folgendes beifügen. Beim gelinden Erwärmen entwickelt der Aether einen sehr angenehmen, an Anis erinnernden Geruch. Eine ganz interessante und charakteristische Erscheinung habe ich beim Erstarren desselben beobachtet. Es bilden sich nämlich in der geschmolzenen Masse an verschiedenen Stellen kleine kugelige Krystallpünktchen, von welchen als Centren aus die Substanz strahlenförmig krystallisirt. Hierbei entstehen zumeist um die zuerst erschienenen Krystalle in einiger Entfernung von ihnen ringförmige, concentrische Zonen von eben solchen Krystallpünktchen, welche wiederum für sich die Centren neuer Anhäufungen von Körnchen sind. Während dieses ganzen Processes ist ein sehr deutliches Knistern und Krachen hörbar, hervorgerufen durch rasches Zusammenziehen der erstarrten Schmelze. Diese Contraction habe ich überdies durch einen besonderen Versuch nachgewiesen. Ein kleiner Cylinder wurde mit der geschmolzenen Substanz angefüllt und dann möglichst langsam erkalten gelassen. Hierbei bildete sich an der Oberfläche der fest werdenden Masse eine sehr deutliche trichterförmige Vertiefung als Beweis der Zusammenziehung. Diese Erscheinungen sind übrigens denen sehr ähnlich, welche A. C. Oudemans jr.[2]) am Terephtalsäureäthyläther beobachtet hat. Die Reinheit des von mir erhaltenen Aethers wurde durch folgende Analysen bestätigt.

---

[1]) Henry E. Storrs u. R. Fittig, a. a. O.

[2]) A. C. Oudemans jr., Zeitschr. Chem. 1869, S. 84.

1) 0,3058 Grm. Substanz, bei 80° getrocknet, lieferten 0,6004 Grm. CO_2 (= 0,1637 Grm. C) und 0,1404 Grm. H_2O (= 0,0156 Grm. H).

2) 0,5276 Grm. Subst. lieferten 25 Ccm. N bei 5° und 738 Mm. (= 0,0297 Grm. N).

3) 0,6012 Grm. Subst. lieferten 27,5 Ccm. N bei 6,5° und 728,5 Mm. (= 0,0320 Grm. N).

Berechn. für $C_6H_3\begin{cases}NO_2\\(COOC_2H_5)_2\end{cases}$.				Gefunden.		
				1.	2.	3.
C_{12}	= 143,64	=	53,91 %	53,53	—	—
H_{13}	= 13	=	4,88	5,10	—	—
N	= 14,01	=	5,26	—	5,63	5,31
O_6	= 95,76	=	35,95	—	—	—
	266,41		100,00			

γ-Mononitroisophtalsäure-Methyläther, $C_6H_3\begin{cases}NO_2\\(COOCH_3)_2\end{cases}$.

Wurde in entsprechender Weise mit Methylalkohol gewonnen, wie der Aethyläther, und ist demselben sehr ähnlich. Er stellt feine, weisse, glänzende Nadeln dar, welche meist eine verfilzte Masse bilden, wie Asbest oder Glaswolle; in Alkohol löslich, vom Schmelzpunkt 121,5°. Entwickelt ebenfalls beim Erwärmen einen sehr angenehmen, an Anis erinnernden Geruch, zeigt jedoch die oben für den Aethyläther erwähnten charakteristischen Eigenschaften beim Erstarren nicht.

1) 0,4025 Grm. Subst., bei 100° getrocknet, lieferten 0,7373 Grm. CO_2 (= 0,2011 Grm. C) und 0,1520 Grm. H_2O (= 0,0169 Grm. H).

2) 0,5634 Grm. Substanz lieferten 1,0353 Grm. CO_2 (= 0,2824 Grm. C) und 0,2036 Grm. H_2O (= 0,0226 Grm. H).

3) 0,4003 Grm. Subst. lieferten 20,6 Ccm. N bei 5° und 742,5 Mm. (= 0,0246 Grm. N).

4) 0,3580 Grm. Subst. lieferten 18 Ccm. N bei 5° und 742,5 Mm. (= 0,0215 Grm. N).

Berechn. für $C_6H_3\begin{cases}NO_2\\(COOCH_3)_2\end{cases}$.				Gefunden.			
				1.	2.	3.	4.
C_{10}	= 119,70	=	50,19 %	49,98	50,11	—	—
H_9	= 9	=	3,78	4,20	4,01	—	—
N	= 14,01	=	5,88	—	—	6,14	6,00
O_6	= 95,76	=	40,15	—	—	—	—
	238,47		100,00				

γ-Monoamidoisophtalsäure, $C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(COOH)_2\end{cases} + 2H_2O$.

Die Reduction der Nitroisophtalsäure mit Zinn und Salzsäure, welche schon von Henry E. Storrs u. R. Fittig[1]) vorgenommen wurde, verläuft sehr glatt und liefert auch leicht ein reines und schönes Produkt. Die von mir nach dieser Vorschrift dargestellte Verbindung zeigt vollkommen die Eigenschaften, welche die früheren Forscher an ihr beobachteten, so dass ich deren ausführlichen Angaben nichts Bemerkenswerthes hinzuzufügen habe. Nachzutragen sind vielleicht nur noch die Reactionen der Säure und ihre Löslichkeitsbestimmungen. Beim starken Erhitzen nimmt sie eine sehr schöne gelbe Farbe an; in wässriger Lösung giebt sie ausnehmend leicht Veranlassung zu einer kräftigen Schimmelpilzwucherung.

Die freie Amidoisophtalsäure wird durch Eisenchlorid intensiv rothbraun gefärbt, am deutlichsten sichtbar beim Eingiessen ihrer wässrigen Lösung in eine verdünnte Eisenchloridlösung. Das neutrale Kaliumsalz giebt keine Fällung mit $CaCl_2$, $Sr(NO_3)_2$, $BaCl_2$, $MgSO_4$, $MnSO_4$, $Co(NO_3)_2$, $Ni(NO_3)_2$, dagegen mit

$ZnSO_4$ = weissen Niederschlag,
$CdSO_4$ = desgl.,
Fe_2Cl_6 = braunrothen Niederschlag,
$CuSO_4$ = hellgrünen „
$AgNO_3$ = weissen „
$Pb(C_2H_3O_2)_2$ = desgl.,
$HgCl_2$ = desgl.

Die Löslichkeitsbestimmungen ergaben:

a) In Wasser von 15°:

1) 17,5980 Grm. Lösung hinterliessen nach dem Abdampfen auf dem Wasserbade und Trocknen des Rückstandes bei 130° 0,0185 Grm. Substanz (Wasser = 17,5795 Grm.).
2) 19,2682 Grm. Lösung lieferten, ebenso behandelt, 0,0197 Grm. Substanz (Wasser = 19,2485 Grm.).
3) 19,5585 Grm. Lösung lieferten 0,0200 Grm. Substanz (Wasser = 19,5385 Grm.).

[1]) Henry E. Storrs u. R. Fittig, a. a. O.

b) In Wasser von 99°:

4) 18,7703 Grm. Lösung lieferten 0,1776 Grm. Substanz (Wasser = 18,5927 Grm.).

5) 24,0929 Grm. Lösung lieferten 0,2129 Grm. Substanz (Wasser = 23,8800 Grm.).

Demnach lösen 100 Thle. Wasser von

15°	0,105	0,103	0,103 (i. M. = 0,104)
99°	0,955	0,892	(i. M. = 0,924) Thle. Subst.

oder es löst sich 1 Thl. Substanz in

962 Thln. Wasser von 15° und
108,2 „ „ „ 99°.

Von der Reinheit der Verbindung überzeugte ich mich überdies durch folgende Analysen:

1) 6098 Grm. Substanz, bei 150° getrocknet, lieferten 1,1857 Grm. CO_2 (= 0,3233 Grm. C) und 0,2187 Grm. H_2O (= 0,0244 Grm. H).

2) 0,3032 Grm. Substanz lieferten 19,5 Ccm. N bei 6° u. 731 Mm. (= 0,0228 Grm. N).

Berechn. für $C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(COOH)_2\end{cases}$.

				Gefunden.	
				1.	2.
C_8	= 95,76	=	53,01 %	53,03	—
H_7	= 7	=	3,88	4,00	—
N	= 14,01	=	7,76	—	7,54
O_4	= 63,84	=	35,35	—	—
	180,61		100,00		

Die Säure scheidet sich aus wässriger Lösung mit 2 Mol. Krystallwasser ab, welches sie beim Erhitzen auf 140° leicht verliert.

1) 0,5439 Grm. Substanz (abgepresst) verloren beim Trocknen bei 140° 0,0882 Grm. H_2O (= 16,22 %).

2) 0,6327 Grm. Subst. verloren 0,1029 Grm. H_2O (= 16,27 %).

3) 0,8602 „ „ „ 0,1402 „ „ „ (= 16,30 „).

Berechn. für $C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(COOH)_2\end{cases} + 2H_2O$.

				Gefunden.		
				1.	2.	3.
$C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(COOH)_2\end{cases}$	= 180,61	=	83,41 %	—	—	—
$2H_2O$	= 35,92	=	16,59	16,22	16,27	16,30
	216,53		100,00			

Salze der γ-Monoamidoisophtalsäure.

A. Mit Säuren.

Salzsaure γ-Monoamidoisophtalsäure,

$$C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(COOH)_2\end{cases}.HCl + H_2O.$$

Wurde bereits von Henry E. Storrs u. R. Fittig[1]) dargestellt und beschrieben. Aus dieser Verbindung erhielt ich mittelst Platinchlorid ein sehr schönes Doppelsalz, welches sich beim Erkalten der heiss gemischten Lösungen in prachtvoll dunkelgelben, sehr dünnen und schmalen Blättchen und Prismen abscheidet, die meist zu stern- und strahlenförmigen Gruppen vereinigt sind. Dasselbe ist nach der Formel

$$\left[C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(COOH)_2\end{cases}.HCl\right]_2.PtCl_4 + 3^1/_2\,H_2O$$

zusammengesetzt. Beim Erhitzen färbt es sich intensiv rothgelb.

a) Bestimmung des Krystallwassers in abgepresstem Salz durch Erhitzen auf 120°:

1) 0,2601 Grm. Subst. verloren 0,0193 Grm. H_2O (= 7,45 %).
2) 0,3441 „ „ „ 0,0269 „ „ (= 7,82 „).
3) 0,2496 „ „ „ 0,0183 „ „ (= 7,39 „).

b) Bestimmung des Platins in bei 120° getrocknetem Salz:

4) 0,2408 Grm. Subst. lieferten 0,0606 Grm. Pt.
5) 0,3172 „ „ „ 0,0801 „ „
6) 0,2313 „ „ „ 0,0585 „ „

Berechn. für $\left[C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(COOH)_2\end{cases}.HCl\right]_2.PtCl_4$.			Gefunden.		
			4.	5.	6.
$\left[C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(COOH)_2\end{cases}.HCl\right]_2.Cl_4$	= 575,44 = 74,74 %		—	—	—
Pt	= 194,46 = 25,26		25,19	25,25	25,23
	769,90	100,00			
			1.	2.	3.
$3^1/_2\,H_2O$	= 62,86 = 7,55 %		7,45	7,82	7,39

[1]) Henry E. Storrs u. R. Fittig, a. a. O.

Bromwasserstoffsaure γ-Amidoisopthalsäure,

$$C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(COOH)_2\end{cases}.HBr.$$

Bildet sich leicht beim Auflösen der freien Amidosäure in wässriger Bromwasserstoffsäure und krystallisirt daraus in farblosen, zu Büscheln vereinigten Nadeln oder in kurzen Prismen. Die Verbindung ist in Wasser sehr leicht löslich; ihre concentrirte heisse Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem dicken Brei dicht verfilzter Nadeln, schliesslich geht das Ganze in eine feste, harte Masse über. In wässriger Bromwasserstoffsäure ist das Salz schwerer löslich, als in reinem Wasser. Unter dem Exsiccator über Schwefelsäure und Kalk getrocknet enthält es kein Krystallwasser; es verloren von derartig getrockneter Substanz bei 100°:

0,2867 Grm. = 0,0027 Grm.
0,2654 „ = 0,0042 „
0,2724 „ = 0,0036 „

1) 0,2840 Grm. Substanz, bei 100° getrocknet, lieferten durch Fällen mit salpetersaurem Silber 0,2064 Grm. AgBr (= 0,0889 Grm. HBr).

2) 0,2612 Grm. Substanz lieferten 0,1897 Grm. AgBr (= 0,0817 Grm. HBr).

Berechn. für $C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(COOH)_2\end{cases}.HBr$.			Gefunden.	
			1.	2.
$C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(COOH)_2\end{cases}$	= 180,61	= 69,11%	—	—
HBr	= 80,75	= 30,89	31,33	31,28
	261,36	100,00		

Salpetersaure γ-Amidoisophtalsäure,

$$C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(COOH)_2\end{cases}.NO_3H + 1^1/_2\,H_2O.$$

Krystallisirt in sehr schönen farblosen Tafeln und Blättchen oder bei langsamer Abkühlung der wässrigen Lösung in kurzen, derben Prismen mit $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser. In kaltem Wasser ist die Verbindung nicht sehr leicht löslich.

a) Bestimmung des Krystallwassers in unter dem Exsiccator getrocknetem Salz durch Erhitzen auf 100°:

1) 0,3614 Grm. Subst. verloren 0,0359 Grm. H_2O (= 9,97 %).
2) 0,4887 „ „ „ 0,0488 „ „ (= 10,00 „).

b) Bestimmung des Stickstoffs in bei 100° getrocknetem Salz:

3) 0,6058 Grm. Subst. lieferten 59 Ccm. N bei 12° und 734,5 Mm. (= 0,0677 Grm. N).

4) 0,3742 Grm. Subst. lieferten 38 Ccm. N bei 12° und 734,5 Mm. (= 0,0436 Grm. N).

	Berechn. für $C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(COOH)_2\end{cases}.NO_3H = C_8H_8O_7N_2$.		Gefunden.	
			3.	4.
$C_8H_8O_7$ =	215,48 =	88,50 %	—	—
N_2 =	28,02 =	11,50	11,17	11,69
	243,50	100,00		
			1.	2.
$1^1/_2 H_2O$ =	26,94 =	9,96 %	9,97	10,00

B. Metallsalze der Amidoisophtalsäure.

Henry E. Storrs und R. Fittig[1]) haben von den Metallsalzen der γ-Amidoisophtalsäure nur das Kupfersalz dargestellt. Ich bereitete noch eine Anzahl Salze zum Theil durch Zufügen der freien Säure zu den in Wasser gelösten oder suspendirten Carbonaten, zum Theil durch Fällen des neutralen Kaliumsalzes mit den betreffenden Metallsalzen. Die wässrigen Lösungen sämmtlicher untersuchten Salze färben sich bei längerem Stehen stark braunroth und geben in diesem Zustande leicht Veranlassung zu einer dichten Schimmelbildung.

γ-Monoamidoisophtalsaures Kalium, $C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(COOK)_2\end{cases}$.

Dasselbe stellt getrocknet eine amorphe, harte Masse dar, in Wasser äusserst leicht löslich. Beim Erhitzen mit Alkohol von 80 % nimmt das Salz eine ölige Beschaffenheit an, durch Alkohol von 90 % wird es jedoch wieder fest. Hierbei geht ein Theil der Substanz in Lösung und kann daraus durch Eindunsten unter dem Exsiccator über Schwefelsäure wieder gewonnen werden, und zwar aus Alkohol von 80 % in einer glasigen, opalartigen Form, aus Alkohol von 90 % in feinen Nadeln.

[1]) Henry E. Storrs u. R. Fittig, a. a. O.

1) 0,4570 Grm. Substanz, aus Alkohol von 90% krystallisirt und bei 130° getrocknet, lieferten 0,3057 Grm. K_2SO_4 (= 0,1373 Grm. K).

2) 0,5348 Grm. Substanz lieferten 0,3594 Grm. K_2SO_4 (= 0,1614 Grm. K).

Berechn. für $C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(COOK)_2\end{cases}$.			Gefunden.	
			1.	2.
$C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(COO)_2\end{cases}$	= 178,61	= 69,59 %	—	—
K_2	= 78,08	= 30,41	30,06	30,20
	256,69	100,00		

γ-Monoamidoisophtalsaures Natrium,

$$C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(COONa)_2\end{cases}.$$

Verhält sich dem Kaliumsalz ganz analog, wird jedoch durch Behandeln mit Alkohol von 80% nicht in eine flüssige Masse verwandelt. Das Salz ist ebenfalls in Alkohol löslich und bleibt beim Verdampfen desselben unter dem Exsiccator über Schwefelsäure in amorphem Zustande zurück, vom Aussehen des gewöhnlichen Steinmarks.

1) 0,1831 Grm. Substanz, aus Alkohol von 80% krystallisirt und bei 140° getrocknet, lieferten 0,0846 Grm. Na_2CO_3 (= 0,0367 Grm. Na).

2) 0,2265 Grm. Substanz lieferten 0,1048 Grm. Na_2CO_3 (= 0,0455 Grm. Na).

Berechn. für $C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(COONa)_2\end{cases}$.			Gefunden.	
			1.	2.
$C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(COO)_2\end{cases}$	= 178,61	= 79,54 %	—	—
Na_2	= 45,96	= 20,46	20,09	20,10
	224,57	100,00		

γ-Monoamidoisophtalsaures Magnesium,

$$C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(COO)_2Mg\end{cases} + 4^1/_2\,H_2O.$$

Krystallisirt in äusserst feinen, langen Nadeln, welche meist zu einem dichten Filz zusammengelagert sind. In wässriger Lösung färbt sich dasselbe weniger leicht braun, als wie das Calcium- und Strontiumsalz. Es enthält, unter

dem Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet, $4^1/_2$ Mol. Krystallwasser, welche leicht bei 130° fortgehen.

a) Bestimmung des Krystallwassers in unter dem Exsiccator getrocknetem Salz durch Erhitzen auf 130°:

1) 0,3487 Grm. Subst. verloren 0,1007 Grm. H_2O (= 28,92 %).
2) 0,3739 „ „ „ 0,1076 „ „ (= 28,80 „).

b) Bestimmung des Magnesiums in unter dem Exsiccator getrocknetem Salz als MgO:

3) 0,2409 Grm. Substanz lieferten 0,0343 Grm. MgO (= 0,0206 Grm. Mg).

Berechn. für $C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(COO)_2Mg\end{cases} + 4^1/_2\,H_2O$.			Gefunden.		
			1.	2.	3.
$C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(COO)_2\end{cases}$	= 178,61	= 63,03 %	—	—	—
Mg	= 23,94	= 8,45	—	—	8,60
$4^1/_2\,H_2O$	= 80,82	= 28,52	28,92	28,80	—
	283,37	100,00			

c) Bestimmung des Magnesiums in bei 130° getrocknetem Salz:

4) 0,2444 Grm. Substanz lieferten 0,0494 Grm. MgO (= 0,0296 Grm. Mg).
5) 0,2635 Grm. Substanz lieferten 0,0537 Grm. MgO (= 0,0322 Grm. Mg).

Berechn. für $C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(COO)_2Mg\end{cases}$.			Gefunden.	
			4.	5.
$C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(COO)_2\end{cases}$	= 178,61	= 88,18 %	—	—
Mg	= 23,94	= 11,82	12,13	12,20
	202,55	100,00		

d) Bestimmung der Löslichkeit in Wasser bei 15°:

6) 9,5671 Grm. Lösung hinterliessen nach dem Abdampfen auf dem Wasserbade und Trocknen des Rückstandes bei 130° 1,5780 Grm. Substanz (Wasser = 7,9891 Grm.).
7) 9,5820 Grm. Lösung hinterliessen 1,6038 Grm. Subst. (Wasser = 7,9782 Grm.).

Demnach lösen 100 Thle. Wasser von 15°:

19,75 20,10 (i. M. = 19,93) Thle. Salz

oder 1 Thl. Salz löst sich in 5,02 Thln. Wasser von 15°.

γ-Monoamidoisophtalsaures Calcium,

$$C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(COO)_2Ca\end{cases} + 3^1/_2\,H_2O.$$

Krystallisirt in feinen Nadeln, welche zu warzenförmigen, harten Krusten und kugligen Aggregaten vereinigt sind. Die wässrige Lösung färbt sich bei längerem Stehen tief rothbraun und entwickelt eine intensive Schimmelpilzwucherung. Das Salz scheidet sich mit $3^1/_2$ Mol. Krystallwasser ab.

a) Bestimmung des Krystallwassers in unter dem Exsiccator getrocknetem Salz durch Erhitzen auf 150°:

1) 0,4382 Grm. Subst. verloren 0,0967 Grm. H_2O (= 22,08 %).
2) 0,2642 „ „ „ 0,0580 „ „ (= 22,00 „).
3) 0,4886 „ „ „ 0,1073 „ „ (= 21,99 „).

b) Bestimmung des Calciums in unter dem Exsiccator getrocknetem Salz als CaO:

4) 0,7931 Grm. Subst. liefert. 0,1587 Grm. CaO (=0,1134 Grm. Ca).

Berechn. für $C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(COO)_2Ca\end{cases} + 3^1/_2\,H_2O$.			Gefunden.			
			1.	2.	3.	4.
$C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(COO)_2\end{cases}$	= 178,61	= 63,47 %	—	—	—	—
Ca	= 39,90	= 14,18	—	—	—	14,30
$3^1/_2\,H_2O$	= 62,86	= 22,35	22,08	22,00	21,99	—
	281,37	100,00				

c) Bestimmung des Calciums in bei 150° getrockn. Salz als CaO:

5) 0,2907 Grm. Subst. liefert. 0,0753 Grm. CaO (=0,0538 Grm. Ca).
6) 0,3142 „ „ „ 0,0809 „ „ (=0,0578 „ „).

Berechn. für $C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(COO)_2Ca\end{cases}$.			Gefunden.	
			5.	6.
$C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(COO)_2\end{cases}$	= 178,61	= 81,74 %	—	—
Ca	= 39,90	= 18,26	18,50	18,42
	218,51	100,00		

d) Bestimmung der Löslichkeit in Wasser bei 15°:

7) 9,9293 Grm. Lösung hinterliessen 0,7040 Grm. Subst. (Wasser = 9,2253 Grm.).
8) 10,2357 Grm. Lösung hinterliessen 0,6922 Grm. Subst. (Wasser = 9,5435 Grm.).

Demnach lösen 100 Thle. Wasser von 15°:

7,63 7,25 (i. M. = 7,44) Thle. Salz

oder 1 Thl. Salz löst sich in 13,44 Thln. Wasser von 15°.

γ-Monoamidoisophtalsaures Strontium,

$$C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(COO)_2Sr\end{cases}+H_2O.$$

Krystallisirt in kleinen Tafeln und Blättchen, die meist zu einem dichten Haufwerk gruppirt sind. Die wässrige Lösung färbt sich sehr leicht rothbraun. Das unter dem Exsiccator getrocknete Salz enthält 1 Mol. Krystallwasser. Bei höherer Temperatur getrocknet stellt dasselbe sehr schön glänzende Schuppen dar.

a) Bestimmung des Krystallwassers in unter dem Exsiccator getrocknetem Salz durch Erhitzen auf 150°:

1) 0,1655 Grm. Subst. verloren 0,0108 Grm. H_2O (= 6,55 %).
2) 0,1782 „ „ „ 0,0112 „ „ (= 6,30 „).

b) Bestimmung des Strontiums in bei 150° getrocknetem Salz als $SrSO_4$:

3) 0,1547 Grm. Substanz lieferten 0,1054 Grm. $SrSO_4$ (= 0,0502 Grm. Sr).
4) 0,1670 Grm. Substanz lieferten 0,1139 Grm. $SrSO_4$ (= 0,0543 Grm. Sr).

Berechn. für $C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(COO)_2Sr\end{cases}$			Gefunden.	
			3.	4.
$C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(COO)_2\end{cases}$	= 178,61	= 67,19 %	—	—
Sr	= 87,20	= 32,81	32,45	32,59
	265,81	100,00		
			1.	2.
H_2O	= 17,96	= 6,33 %	6,55	6,30

c) Bestimmung der Löslichkeit in Wasser bei 15°:

5) 9,5010 Grm. Lösung hinterliessen 0,7524 Grm. Subst. (Wasser = 8,7486 Grm.).
6) 9,7061 Grm. Lösung hinterliessen 0,7701 Grm. Subst. (Wasser = 8,9360 Grm.).

Demnach lösen 100 Thle. Wasser von 15°:

8,60 8,62 (i. M. = 8,61) Thle. Salz

oder 1 Thl. Salz löst sich in 11,61 Thln. Wasser von 15°.

γ-Monoamidoisophtalsaures Barium, $C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(COO)_2Ba\end{cases} + 1^1/_2 H_2O$.

Scheidet sich gewöhnlich in mehr oder weniger braunroth gefärbten Prismen ab, welche strahlenförmig und bündelartig zusammengelagert sind. Das Salz enthält $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser nach dem Trocknen unter dem Exsiccator über Schwefelsäure.

a) Bestimmung des Krystallwassers in unter dem Exsiccator getrocknetem Salz durch Erhitzen auf 150°:

1) 0,2925 Grm. Subst. verloren 0,0228 Grm. H_2O (= 7,85 %).
2) 0,3246 „ „ „ 0,0254 „ „ (= 7,84 „).
3) 0,1865 „ „ „ 0,0143 „ „ (= 7,70 „).
4) 0,2689 „ „ „ 0,0213 „ „ (= 7,99 „).
5) 0,2537 „ „ „ 0,0195 „ „ (= 7,70 „).

b) Bestimmung des Bariums in bei 150° getrocknet. Salz als $BaSO_4$:

6) 0,1693 Grm. Substanz lieferten 0,1243 Grm. $BaSO_4$ (= 0,0731 Grm. Ba).
7) 0,2452 Grm. Substanz lieferten 0,1799 Grm. $BaSO_4$ (= 0,1058 Grm. Ba).

Berechn. für $C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(COO)_2Ba\end{cases}$.			Gefunden.	
			6.	7.
$C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(COO)_2\end{cases}$	= 178,61	= 56,63 %	—	—
Ba	= 136,80	= 43,37	43,20	43,15
	315,41	100,00		

			1.	2.	3.	4.	5.
$1^1/_2 H_2O$	= 26,94	= 7,87 %	7,85	7,84	7,70	7,99	7,70

c) Bestimmung der Löslichkeit in Wasser bei 15°:

8) 5,6818 Grm. Lösung hinterliessen 0,2922 Grm. Subst. (Wasser = 5,3896 Grm.).
9) 7,1998 Grm. Lösung hinterliessen 0,3713 Grm. Subst. (Wasser = 6,8285 Grm.).

Demnach lösen 100 Thle. Wasser von 15°:

5,42 5,44 (i. M. = 5,43) Thle. Salz

oder 1 Thl. Salz löst sich in 18,42 Thln. Wasser von 15°.

γ-Monoamidoisophtalsaures Zink, $C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(COO)_2Zn\end{cases}$.

Wurde dargestellt durch Fällen des neutralen Kaliumsalzes mit einer Zinkvitriollösung in der Hitze. Das Salz

scheidet sich hierbei als undeutlich krystallinischer Niederschlag ab, welcher sich nicht in Wasser löst.

Bestimmung des Zinks in bei 140° getrocknetem Salz als ZnO:

1) 0,2679 Grm. Substanz lieferten 0,0878 Grm. ZnO (= 0,0705 Grm. Zn).
2) 0,3360 Grm. Substanz lieferten 0,1103 Grm. ZnO (= 0,0885 Grm. Zn).

Berechn. für $C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(COO)_2Zn\end{cases}$.			Gefunden.	
			1.	2.
$C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(COO)_2\end{cases}$	= 178,61	= 73,35 %	—	—
Zn	= 64,90	= 26,65	26,36	26,34
	243,51	100,00		

γ-Monoamidoisophtalsaures Cadmium,

$$C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(COO)_2Cd\end{cases}.$$

Wurde ebenfalls durch Fällen erhalten. Das Salz ist ein amorpher Niederschlag, in Wasser ganz unlöslich.

Bestimmung des Cadmiums in bei 140° getrocknetem Salz als $CdSO_4$:

1) 0,1673 Grm. Substanz lieferten 0,1188 Grm. $CdSO_4$ (= 0,0639 Grm. Cd).
2) 0,1924 Grm. Substanz lieferten 0,1366 Grm. $CdSO_4$ (= 0,0736 Grm. Cd).

Berechn. für $C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(COO)_2Cd\end{cases}$.			Gefunden.	
			1.	2.
$C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(COO)_2\end{cases}$	= 178,61	= 61,54 %	—	—
Cd	= 111,60	= 38,46	38,20	38,29
	290,21	100,00		

γ-Monoamidoisophtalsaures Blei.

In derselben Weise dargestellt, wie die vorhergehenden Salze. Es ist ebenfalls amorph und in Wasser unlöslich. Seiner Zusammensetzung nach ist dasselbe ein basisches Salz, wenigstens entsprachen die für Blei gefundenen Werthe annähernd der Formel: neutrales Salz + $^1/_8$ PbO.

Bestimmung des Bleies in bei 140° getrocknetem Salz als PbO:
1) 0,5947 Grm. Subst. lieferten 0,3628 Grm. PbO (= 0,3363 Grm. Pb).
2) 0,5234 „ „ „ 0,3188 „ „ (= 0,2961 „ „).

Berechn. für $C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(COO)_2Pb\end{cases}$.

$C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(COO)_2\end{cases}$	= 178,61	= 46,39 %	
Pb	= 206,40	= 53,61	
	385,01	100,00	

Berechn. für $C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(COO)_2Pb\end{cases}$ + ⅛ PbO.			Gefunden.	
			1.	2.
$C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(COO)_2\end{cases}$ + ⅛ O	= 180,61	= 43,73 %	—	—
Pb + ⅛ Pb	= 232,40	= 56,27	56,56	56,58
	413,01	100,00		

γ-Monoamidoisophtalsaures Silber, $C_6H_3\begin{cases}NH_2\\COOH\\COOAg\end{cases}$.

Der Niederschlag, welchen salpetersaures Silber in einer Lösung des neutralen Kaliumsalzes erzeugt, erscheint unter dem Mikroskop deutlich krystallisirt in kleinen Prismen. Dem gefundenen Gehalt an Silber gemäss ist dieses Salz das saure mit nur einem Atom Silber. Beim Kochen mit Wasser wird dasselbe vollständig zersetzt unter Reduction des Silbers.

Bestimmung des Silbers in bei 100° getrocknetem Salz als Ag:
1) 0,2445 Grm. Subst. lieferten 0,0915 Grm. Ag (= 37,40 %).
2) 0,2218 „ „ „ 0,0833 „ „ (= 37,60 „).

Berechn. für $C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(COOAg)_2\end{cases}$.

$C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(COO)_2\end{cases}$	= 178,61	= 45,34 %	
Ag_2	= 215,32	= 54,66	
	393,93	100,00	

Berechn. für $C_6H_3\begin{cases}NH_2\\COOH\\COOAg\end{cases}$.			Gefunden.	
			1.	2.
$C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(COO)_2H\end{cases}$	= 179,61	= 62,52 %	—	—
Ag	= 107,66	= 37,48	37,40	37,60
	287,27	100,00		

γ-Monoamidoisophtalsäure-Aethyläther,

$$C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(COOC_2H_5)_2\end{cases}.$$

Aus den Aethern der γ-Nitroisophtalsäure lassen sich die der γ-Amidoisophtalsäure leicht direct gewinnen durch Reduction mittelst Zinkstaub und Salzsäure in alkoholischer Lösung in derselben Weise, wie A. Baeyer[1]) die Bereitung des Amidophtalsäureäthers beschrieben hat. Ich verwandte auf 50 Grm. γ-Mononitroisophtalsäureäthyläther 300 Grm. absoluten Alkohol und 500 Grm. starke Salzsäure, kühlte das Gemisch stark mit Eis und trug Zinkstaub langsam und in kleinen Portionen ein, bis eine lebhafte Wasserstoffentwicklung eintrat und die Krystallnadeln des Nitroäthers verschwunden waren. Die Reaction geht sehr leicht und glatt von Statten. Die Abscheidung des Amidoäthyläthers ist durch seine Unlöslichkeit in Wasser und stark verdünntem Alkohol sehr vereinfacht; das Produkt der Reduction giesst man in das mehrfache Volum Wasser, filtrirt den ausgeschiedenen Aether ab und krystallisirt ihn aus Alkohol um. So erhält man denselben in sehr schönen farblosen, dünnen Blättchen, welche meist büschelförmig vereinigt sind. In Wasser löst er sich selbst in der Hitze nur sehr wenig auf und krystallisirt daraus in langen, feinen Nadeln, welche kreuzweise übereinandergelagert sind. In Aether ist derselbe leicht löslich. Die sämmtlichen Lösungen zeigen eine sehr schöne violettrothe Fluorescenz, namentlich die ätherische. Der Körper schmilzt bei 118°, erstarrt bei ungefähr 113° und schmilzt dann genau wieder bei 118°. Durch Erwärmen wird er sehr stark elektrisch, so dass ein hineingetauchter Glasstab sofort dicht davon bedeckt wird.

1) 0,4352 Grm. Substanz, bei 100° getrocknet, lieferten 0,9651 Grm. CO_2 (= 0,2632 Grm. C) und 0,2599 Grm. H_2O (= 0,0289 Grm. H).

2) 0,4487 Grm. Subst. lieferten 0,9951 Grm. CO_2 (= 0,2714 Grm. C) und 0,2626 Grm. H_2O (= 0,0292 Grm. H).

3) 0,4196 Grm. Subst. lieferten 22,5 Ccm. N bei 12° und 748 Mm. (= 0,0263 Grm. N).

[1]) A. Baeyer, Ber. Berl. chem. Ges. **10**, 124, 1079.

4) 0,3768 Grm. Subst. lieferten 20 Ccm. N bei 12° und 748 Mm. (= 0,0234 Grm. N).

Berechn. für $C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(COOC_2H_5)_2\end{cases}$.				Gefunden.			
				1.	2.	3.	4.
C_{12}	= 143,64	=	60,74 %	60,50	60,50	—	—
H_{15}	= 15	=	6,34	6,64	6,52	—	—
N	= 14,01	=	5,93	—	—	6,30	6,22
O_4	= 63,84	=	26,99	—	—	—	—
	236,49		100,00				

γ-Monoamidoisophtalsäure-Methyläther, $C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(COOCH_3)_2\end{cases}$.

Wurde in entsprechender Weise aus γ-Mononitroisophtalsäure-Methyläther dargestellt. Ich verwandte auf 30 Grm. Nitroäther 200 Grm. Methylalkohol und 300 Grm. starke Salzsäure. Die Reaction geht auch hierbei sehr leicht und glatt vor sich. Zur Abscheidung des Amidoäthers ist es jedoch nöthig, die mit Wasser versetzte alkoholische Lösung mit Soda nahezu zu neutralisiren und hierauf stark mit essigsaurem Natron zu versetzen. Die in dieser Weise ausgefällten weissen Flocken werden dann abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und aus Methylalkohol umkrystallisirt. Man erhält den Amidoäther so in ziemlich breiten, sehr dünnen Tafeln und Blättchen, welche meist etwas gelblich gefärbt sind; sie besitzen im trocknen Zustande einen sehr starken Glanz. In Wasser löst sich die Verbindung nur sehr wenig auf und krystallisirt daraus in schönen, langen Nadeln, welche büschelförmig gruppirt sind; in Aether ist dieselbe leicht löslich. Die verschiedenen Lösungen zeigen ebenfalls ein ausgezeichnetes Fluorescenzvermögen, am deutlichsten die ätherische. Der Körper schmilzt bei 176°, erstarrt bei ungefähr 164° und schmilzt dann genau wieder bei 176°. Beim Erwärmen treten dieselben elektrischen Erscheinungen auf, wie beim Aethyläther.

1) 0,3470 Grm. Substanz, bei 110° getrocknet, lieferten 0,7281 Grm. CO_2 (= 0,1986 Grm. C) und 0,1712 Grm. H_2O (= 0,0190 Grm. H).

2) 0,3833 Grm. Substanz lieferten 20,5 Ccm. N bei 11° und 748 Mm. (= 0,0241 Grm. N).

3) 0,4759 Grm. Subst. lieferten 28,2 Ccm. N bei 11° und 748 Mm. (= 0,0331 Grm. N).

Berechn. für $C_6H_3\begin{cases}NH_2\\(COOCH_3)_2\end{cases}$			Gefunden.		
			1.	2.	3.
C_{10} =	119,70 =	57,39 %	57,24	—	—
H_{11} =	11 =	5,28	5,45	—	—
N =	14,01 =	6,72	—	6,30	6,99
O_4 =	63,84 =	30,61	—	—	—
	208,55	100,00			

γ-Diazoisophtalsäure.

Die Amidoisophtalsäure geht beim Behandeln ihrer sauren Lösung mit salpetriger Säure bei möglichst niederer Temperatur sehr leicht und glatt in die Diazoisophtalsäure über. In Bezug auf die Darstellung dieser Verbindung will ich hier nur kurz erwähnen, dass ich dieselbe nach dem vortrefflichen Verfahren von V. Meyer[1]) vornahm. Als Lösungsmittel für die Amidoisophtalsäure wendet man jedoch zweckmässiger Salzsäure statt Schwefelsäure an, da die Verbindung mit der letzteren ausserordentlich schwer in kaltem Wasser löslich ist. Zu der stark abgekühlten wässerigen Lösung der salzsauren γ-Amidoisophtalsäure fügt man langsam und allmählich die berechnete Menge salpetrigsaures Kali. Hierbei scheidet sich nach einiger Zeit die neue Verbindung als röthlich gefärbte, krystallinische Masse ab, welche sich leicht abfiltriren und mit Eiswasser auswaschen lässt. Ich verzichte darauf, über ihre Eigenschaften jetzt schon ausführlichere Angaben zu machen, da ich beabsichtige, diese stickstoffhaltigen Abkömmlinge der Isophtalsäure demnächst eingehender zu untersuchen.

Durch Kochen mit viel Wasser liefert die γ-Diazoisophtalsäure die weiter unten näher zu beschreibende γ-Oxyisophtalsäure von K. Heine[2]) und H. Lönnies[3]). Durch Behan-

[1]) V. Meyer, Ber. Berl. chem. Ges. 8, 1074.
[2]) K. Heine, das. 13, 491.
[3]) H. Lönnies, das. 13, 703.

deln mit rauchenden Halogenwasserstoffsäuren entstehen in entsprechender Weise durch Halogene substituirte Isophtalsäuren, von welchen ich zunächst die gechlorte Säure dargestellt und auf ihr Verhalten geprüft habe.

γ-Monochlorisophtalsäure, $C_6H_3\begin{cases}Cl\\(COOH)_2\end{cases} + {}^1/_2 H_2O$.

Beim Uebergiessen mit stark abgekühlter, rauchender Salzsäure löst sich die salzsaure Diazoisophtalsäure leicht auf zu einer mehr oder weniger rothbraunen Flüssigkeit, welche schon beim gelinden Erwärmen eine lebhafte Gasentwickelung von entweichendem Stickstoff zeigt. Nachdem man den grössten Theil der Salzsäure abgedampft hat, verdünnt man am besten mit Wasser, filtrirt die meist tief braunroth gefärbte Krystallmasse ab, wäscht sie etwas mit Wasser aus und krystallisirt sie aus heissem Wasser unter Zuhülfenahme von Thierkohle um. So erhält man ein dichtes Haufwerk von langen, feinen Nadeln einer stark chlorhaltigen Säure, welche sich jedoch trotz ihres scheinbar ganz homogenen Aussehens nicht als die reine Monochlorisophtalsäure erweist. Die Verbindung lieferte bei den Analysen viel zu geringe Werthe für Chlor.

1) 0,3901 Grm. Subst., bei 140° getrocknet, lieferten 0,0799 Grm. AgCl (= 0,0198 Grm. Cl).

2) 0,2395 Grm. Substanz lieferten 0,0469 Grm. AgCl (= 0,0116 Grm. Cl).

3) 0,3408 Grm. Substanz lieferten 0,1116 Grm. AgCl (= 0,0276 Grm. Cl).

4) 0,3141 Grm. Substanz lieferten 0,1011 Grm. AgCl (= 0,0250 Grm. Cl).

Berechn. für $C_6H_3\begin{cases}Cl\\(COOH)_2\end{cases}$.			Gefunden.			
			1.	2.	3.	4.
$C_6H_3(COOH)_2$	= 164,60	= 82,31 %	—	—	—	—
Cl	= 35,37	= 17,69	5,09	4,88	8,14	7,97
	199,97	100,00				

Allem Vermuthen nach musste die verunreinigende Substanz die zugehörige Oxyisophtalsäure sein, deren Entstehen hierbei sehr leicht erklärlich ist durch die Einwirkung der

wässrigen Salzsäure auf die Diazoverbindung. Es gelang mir mittelst der Kalksalze die beiden Säuren zu trennen. Man neutralisirt zunächst das rohe Gemisch in wässriger Lösung mit kohlensaurem Kalk, kocht dann längere Zeit mit überschüssigem Aetzkalk, um die etwa vorhandene Oxyisophtalsäure in ihr unlösliches basisches Kalksalz überzuführen, und filtrirt die Lösung ab. Dieselbe wird durch Einleiten von Kohlensäure und Erhitzen zum Sieden vom gelösten Kalk befreit, vom gefällten kohlensaurem Kalk abfiltrirt und stark eingedampft. Beim Erkalten krystallisirt dann das reine γ-monochlorisophtalsaure Calcium aus der concentrirten Lösung in sehr hübschen warzenförmigen Krystallaggregaten aus. Durch Zersetzen mit Salzsäure erhält man schliesslich die neue Säure als ein äusserst voluminöses Haufwerk mikroskopisch kleiner Nadeln, welche sich in heissem Wasser lösen und daraus in sehr feinen, langen Nadeln abscheiden, welche meist büschelförmig gruppirt sind. Nach dem Trocknen an der Luft stellen sie eine schön glänzende Masse dar; die bei höherer Temperatur getrocknete Substanz ist selbst in heissem Wasser nur sehr schwer löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 278°. Die aus Wasser krystallisirte Säure enthält nach dem Trocknen unter dem Exsiccator über Schwefelsäure noch $^1/_2$ Molekül Krystallwasser, welches sie bei 120° leicht verliert.

1) 0,4078 Grm. Subst., bei 140° getrocknet, lieferten 0,7109 Grm. CO_2 (= 0,1939 Grm. C) und 0,0981 Grm. H_2O (= 0,0109 Grm. H).

2) 0,2667 Grm. Subst. liefert. 0,1931 Grm. AgCl (= 0,0477 Grm. Cl).

3) 0,2267 „ „ „ 0,1628 „ „ (= 0,0401 „ „).

4) 0,5395 Grm. Subst., unter dem Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet, verloren bei 125° 0,0252 Grm. H_2O (= 4,67 %).

5) 0,4686 Grm. Subst. verloren 0,0219 Grm. H_2O (= 4,70 %).

Berechn. für $C_6H_3\begin{cases}Cl\\(COOH)_2\end{cases}$.			Gefunden.		
			1.	2.	3.
C_8 =	95,76 =	47,89 %	47,58	—	—
H_5 =	5 =	2,50	2,70	—	—
Cl =	35,37 =	17,69	—	17,93	17,73
O_4 =	63,84 =	31,92	—	—	—
	199,97	100,00			
			4.	5.	
$^1/_2H_2O$ =	8,98 =	4,30 %	4,67	4,70	

Die Löslichkeitsbestimmungen ergaben in Wasser von 15°:

6) 22,3191 Grm. Lösung hinterliessen 0,0067 Grm. Subst. (Wasser = 22,3124 Grm.).

7) 20,3456 Grm. Lösung hinterliessen 0,0057 Grm. Subst. (Wasser = 20,3399 Grm.).

8) 19,1988 Grm. Lösung hinterliessen 0,0055 Grm. Subst. (Wasser = 19,1933 Grm.).

Demnach lösen 100 Thle. Wasser von 15°:

0,030 0,028 0,029 (i. M. = 0,029) Thle. Säure

oder 1 Thl. Säure löst sich in 3450 Thln. Wasser von 15°.

Ueber die Reactionen der Säure ist Folgendes zu erwähnen:

Das neutrale Kaliumsalz giebt keine Fällung mit $CaCl_2$, $Sr(NO_3)_2$, $BaCl_2$, $MgSO_4$, $ZnSO_4$, $MnSO_4$, $Co(NO_3)_2$, $Ni(NO_3)_2$, $HgCl_2$; dagegen mit

$CdSO_4$ = äusserst voluminösen, weissen Niederschlag, heiss löslich,

Fe_2Cl_6 = dicken, lichtbraunen Niederschlag,

$Pb(C_2H_3O_2)_2$ = dicken, weissen Niederschlag,

$AgNO_3$ = desgleichen, heiss löslich,

$CuSO_4$ = dicken, hellblauen Niederschlag, auch in der Hitze unlöslich,

$Hg_2(NO_3)_2$ = gelatinösen, weissen Niederschlag.

Die Salze der γ-Monochlorisophtalsäure krystallisiren durchweg nicht sehr schön, am besten vielleicht noch das Calcium- und Magnesiumsalz. Beim starken Erhitzen zeigen sie ebenfalls die charakteristische Eigenschaft, unter bedeutender Volumvergrösserung lebhaft zu verglimmen, ganz ähnlich dem Rhodanquecksilber.

γ-Monochlorisophtalsaures Kalium, $C_6H_3\begin{cases}Cl\\(COOK(_2\end{cases}$.

Krystallisirt aus der sehr concentrirten, wässrigen Lösung in baumartig verästelten, farrenkrautwedelähnlichen Büscheln kleiner Nadeln; ganz ähnlich auch aus Alkohol. Das Salz ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich.

1) 0,2052 Grm. Subst., aus Alkohol krystallisirt und bei 140° getrocknet, lieferten 0,1273 Grm. K_2SO_4 (= 0,0572 Grm. K).

2) 0,2695 Grm. Substanz lieferten 0,1671 Grm. K_2SO_4 (= 0,0750 Grm. K).

Berechn. für $C_6H_3\begin{cases}Cl\\(COOK)_2\end{cases}$.			Gefunden.	
			1.	2.
$C_6H_3\begin{cases}Cl\\(COO)_2\end{cases}$	= 197,97	= 71,71 %	—	—
K_2	= 78,08	= 28,29	27,90	27,90
	276,05	100,00		

γ-Monochlorisophtalsaures Natrium,

$$C_6H_3\begin{cases}Cl\\(COONa)_2\end{cases}.$$

Dasselbe ist dem Kaliumsalz in seinen äusseren Eigenschaften ganz ähnlich und ebenfalls in Wasser und Alkohol leicht löslich.

γ-Monochlorisophtalsaures Magnesium,

$$C_6H_3\begin{cases}Cl\\(COO)_2Mg\end{cases} + 7H_2O.$$

Krystallisirt aus der warmen Lösung bei raschem Erkalten in äusserst feinen, langen Nadeln, welche dicht bündelförmig vereinigt sind. Beim langsamen Verdunsten der concentrirten Lösung unter dem Exsiccator scheidet sich dagegen das Salz in rechtwinkligen, harten Tafeln ab, in welche auch die zuerst erwähnten langen Nadeln bei ruhigem Stehen in der concentrirten Lösung übergehen. Das Salz enthält nach dem Trocknen unter dem Exsiccator über Schwefelsäure 7 Moleküle Krystallwasser.

a) Bestimmung des Krystallwassers in unter dem Exsiccator getrocknetem Salz:

1) 0,3745 Grm. Substanz verloren bei 150° 0,1368 Grm. H_2O (= 36,52 %).

2) 0,5757 Grm. Subst. verloren 0,2098 Grm. H_2O (= 36,45 %).

b) Bestimmung des Magnesiums in bei 140° getrocknetem Salz als MgO:

3) 0,2377 Grm. Substanz lieferten 0,0414 Grm. MgO (= 0,0249 Grm. Mg).

4) 0,3659 Grm. Substanz lieferten 0,0635 Grm. MgO (= 0,0381 Grm. Mg).

Berechn. für $C_6H_3\begin{cases}Cl\\(COO)_2Mg\end{cases}$.			Gefunden.	
			3.	4.
$C_6H_3\begin{cases}Cl\\(COO)_2\end{cases}$	= 197,97	= 89,21 %	—	—
Mg	= 23,94	= 10,79	10,50	10,44
	221,91	100,00		
			1.	2.
$7H_2O$	= 125,72	= 36,17 %	36,52	36,45

γ-Monochlorisophtalsaures Calcium,

$$C_6H_3\begin{cases}Cl\\(COO)_2Ca\end{cases} + 2H_2O.$$

Scheidet sich erst aus ziemlich concentrirter Lösung ab in kleinen Prismen, welche meist zu hübschen warzenförmigen Aggregaten gruppirt sind. Das Salz enthält nach dem Trocknen unter dem Exsiccator über Schwefelsäure 2 Moleküle Krystallwasser.

a) Bestimmung des Krystallwassers in unter dem Exsiccator getrocknetem Salz durch Erhitzen auf 140°:

1) 0,3363 Grm. Subst. verloren 0,0453 Grm. H_2O (= 13,49 %).
2) 0,3514 „ „ „ 0,0474 „ „ (= 13,50 „).

b) Bestimmung des Calciums in bei 140° getrocknetem Salz als $CaSO_4$:

3) 0,2910 Grm. Substanz lieferten 0,1631 Grm. $CaSO_4$ (= 0,0479 Grm. Ca).
4) 0,3040 Grm. Substanz lieferten 0,1709 Grm. $CaSO_4$ (= 0,0503 Grm. Ca).

Berechn. für $C_6H_3\begin{cases}Cl\\(COO)_2Ca\end{cases}$.			Gefunden.	
			3.	4.
$C_6H_3\begin{cases}Cl\\(COO)_2\end{cases}$	= 197,97	= 83,22 %	—	—
Ca	= 39,90	= 16,78	16,47	16,58
	237,87	100,00		
			1.	2.
$2H_2O$	= 35,92	= 13,12 %	13,49	13,50

c) Bestimmung der Löslichkeit in Wasser bei 15°:

5) 17,9641 Grm. Lösung hinterliessen 0,6105 Grm. Subst. (Wasser = 17,3536 Grm.).
6) 18,1460 Grm. Lösung hinterliessen 0,6229 Grm. Subst. (Wasser = 17,5231 Grm.).

Demnach lösen 100 Thle. Wasser von 15°:
3,52 3,56 (i. M. = 3,54) Thle. Salz
oder 1 Thl. Salz löst sich in 28,2 Thln. Wasser von 15°.

γ-Monochlorisophtalsaures Strontium,

$$C_6H_3\begin{cases}Cl\\(COO)_2Sr\end{cases} + H_2O.$$

Krystallisirt in haarfeinen, langen Nadeln, welche meist ein dichtes Haufwerk verfilzter Büschel darstellen. Das Salz enthält nach dem Trocknen unter dem Exsiccator über Schwefelsäure 1 Molekül Krystallwasser.

a) Bestimmung des Krystallwassers in unter dem Exsiccator getrocknetem Salz durch Erhitzen auf 140°:
1) 0,2308 Grm. Subst. verloren 0,0129 Grm. H_2O (= 5,60 %).
2) 0,3008 „ „ „ 0,0171 „ „ (= 5,70 „).

b) Bestimmung des Strontiums in bei 140° getrockn. Salz als $SrCO_3$:
3) 0,2179 Grm. Substanz lieferten 0,1107 Grm. $SrCO_3$ (= 0,0656 Grm. Sr).
4) 0,2837 Grm. Substanz lieferten 0,1448 Grm. $SrCO_3$ (= 0,0859 Grm. Sr).

Berechn. für $C_6H_3\begin{cases}Cl\\(COO)_2Sr\end{cases}$.			Gefunden.	
			3.	4.
$C_6H_3\begin{cases}Cl\\(COO)_2\end{cases}$	= 197,97	= 69,42 %	—	—
Sr	= 87,20	= 30,58	30,10	30,30
	285,17	100,00		
			1.	2.
H_2O	= 17,96	= 5,92 %	5,60	5,70

c) Bestimmung der Löslichkeit in Wasser von 15°:
5) 16,4708 Grm. Lösung hinterliessen 0,1514 Grm. Subst. (Wasser = 16,3194 Grm.).
6) 17,2300 Grm. Lösung hinterliessen 0,1587 Grm. Subst. (Wasser = 17,0713 Grm.).

Demnach lösen 100 Thle. Wasser von 15°:
0,928 0,930 (i. M. = 0,929) Thle. Salz
oder 1 Thl. Salz löst sich in 108 Thln. Wasser von 15°.

γ-Monochlorisophtalsaures Barium,

$$C_6H_3\begin{cases}Cl\\(COO)_2Ba\end{cases} + 2H_2O.$$

Ist dem Strontiumsalz im äusseren ganz ähnlich; feine, weisse Nadeln, welche meist zu büschelförmigen und warzigen

Aggregaten vereinigt sind. Das Salz enthält nach dem Trocknen unter dem Exsiccator über Schwefelsäure 2 Moleküle Krystallwasser.

a) Bestimmung des Krystallwassers in unter dem Exsiccator getrocknetem Salz durch Erhitzen auf 130°:

1) 0,4537 Grm. Subst. verloren 0,0432 Grm. H_2O (= 9,53 %).
2) 0,5083 „ „ „ 0,0473 „ „ (= 9,32 „).
3) 0,5730 „ „ „ 0,0531 „ „ (= 9,28 „).

b) Bestimmung des Bariums in bei 130° getrockn. Salz als $BaCO_3$:

4) 0,4109 Grm. Substanz lieferten 0,2409 Grm. $BaCO_3$ (= 0,1676 Grm. Ba).
5) 0,5263 Grm. Substanz lieferten 0,3076 Grm. $BaCO_3$ (= 0,2139 Grm. Ba).

Berechn. für $C_6H_3\begin{cases}Cl\\(COO)_2Ba\end{cases}$			Gefunden.	
			4.	5.
$C_6H_3\begin{cases}Cl\\(COO)_2\end{cases}$	= 197,97	= 59,14 %	—	—
Ba	= 136,80	= 40,86	40,78	40,66
	334,77	100,00		

			1.	2.	3.
$2H_2O$	= 35,92	= 9,69 %	9,53	9,32	9,28

c) Bestimmung der Löslichkeit in Wasser von 15°:

6) 17,5356 Grm. Lösung hinterliessen 0,2439 Grm. Subst. (Wasser = 17,2917 Grm.).
7) 15,4806 Grm. Lösung hinterliessen 0,2155 Grm. Subst. (Wasser = 15,2651 Grm.).

Demnach lösen 100 Thle. Wasser von 15°:

1,41 1,41 Thle. Salz

oder 1 Thl. Salz löst sich in 71 Thln. Wasser von 15°.

γ-Monochlorisophtalsaures Cadmium,

$$C_6H_3\begin{cases}Cl\\(COO)_2Cd\end{cases}.$$

Lässt sich sowohl darstellen durch Fällen des neutralen Kaliumsalzes mit schwefelsaurem Cadmium, als auch durch Eintragen von kohlensaurem Cadmium in eine sehr verdünnte, heisse Lösung der Säure. Das Salz scheidet sich beim Erkalten der heissen, wässrigen Lösung in sehr kleinen Nadeln ab, welche zu hübschen, kugligen Aggregaten vereinigt sind.

a) Bestimmung des Cadmiums in bei 150° getrockn. Salz als $CdSO_4$:

1) 0,1381 Grm. Substanz lieferten 0,0914 Grm. $CdSO_4$ (= 0,0492 Grm. Cd).

2) 0,2162 Grm. Substanz lieferten 0,1437 Grm. $CdSO_4$ (= 0,0773 Grm. Cd).

Berechn. für $C_6H_3\begin{cases}Cl\\(COO)_2Cd\end{cases}$			Gefunden.	
			1.	2.
$C_6H_3\begin{cases}Cl\\(COO)_2\end{cases}$	= 197,97	= 63,95 %	—	—
Cd	= 111,60	= 36,05	35,70	35,77
	309,57	100,00		

b) Bestimmung der Löslichkeit in Wasser von 15°:

3) 19,9961 Grm. Lösung hinterliessen 0,0606 Grm. Subst. (Wasser = 19,9355 Grm.).

4) 20,4935 Grm. Lösung hinterliessen 0,0619 Grm. Subst. (Wasser = 20,4316 Grm.).

5) 19,1496 Grm. Lösung hinterliessen 0,0579 Grm. Subst. (Wasser = 19,0917 Grm.).

Demnach lösen 100 Thle. Wasser von 15°:

0,304 0,303 0,303 (i. M. = 0,303) Thle. Salz

oder 1 Thl. Salz löst sich in 330 Thln. Wasser von 15°.

γ-Monochlorisophtalsaures Kupfer.

Dargestellt durch Fällen des neutralen Kaliumsalzes mit Kupfervitriollösung in der Hitze. Krystallinischer, blauer Niederschlag, in Wasser ganz unlöslich; beim Erhitzen färbt er sich grün. Der Zusammensetzung nach scheint das Salz ein saures zu sein, wenigstens erhielt ich für Kupfer geringere Werthe, als sich für das neutrale Salz berechnen.

Bestimmung des Kupfers in bei 130° getrocknetem Salz als CuO:

1) 0,1285 Grm. Substanz lieferten 0,0308 Grm. CuO (= 0,0246 Grm. Cu).

2) 0,1066 Grm. Substanz lieferten 0,0266 Grm. CuO (= 0,0213 Grm. Cu).

Berechn. für $C_6H_3\begin{cases}Cl\\(COO)_2Cu\end{cases}$			Gefunden.	
			1.	2.
$C_6H_3\begin{cases}Cl\\(COO)_2\end{cases}$	= 197,97	= 75,77 %	—	—
Cu	= 63,30	= 24,23	19,15	20,00
	261,27	100,00		

γ-Monochlorisophtalsaures Silber,

$$C_6H_3\begin{cases}Cl\\(COOAg)_2\end{cases}.$$

Fällt beim Versetzen der neutralen Kaliumsalzlösung mit salpetersaurem Silber in der Kälte als gelatinöser Niederschlag aus, welcher allmählich eine flockige, schliesslich eine deutlich krystallinische Beschaffenheit annimmt. In heissem Wasser löst sich das Salz auf und krystallisirt daraus in sehr kleinen Nadeln, welche meist büschelförmig gruppirt sind. Das unter dem Exsiccator über Schwefelsäure getrocknete Salz ist wasserfrei; es verloren davon beim Erhitzen auf 130°

0,3221 Grm. = 0,0042 Grm.
0,3068 „ = 0,0052 „

Bestimmung des Silbers in bei 130° getrocknetem Salz als Ag:

1) 0,3179 Grm. Subst. lieferten 0,1663 Grm. Ag (= 52,32 %).
2) 0,3016 „ „ „ 0,1574 „ „ (= 52,20 „).

Berechn. für $C_6H_3\begin{cases}Cl\\(COOAg)_2\end{cases}$.			Gefunden.	
			1.	2.
$C_6H_3\begin{cases}Cl\\(COO)_2\end{cases}$	= 197,97	= 47,90 %	—	—
Ag_2	= 215,32	= 52,10	52,32	52,20
	413,29	100,00		

γ-Monochlorisophtalsäure-Aethyläther,

$$C_6H_3\begin{cases}Cl\\(COOC_2H_5)_2\end{cases}.$$

Wurde in der gewöhnlichen Weise dargestellt durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Chlorisophtalsäure unter schliesslichem Erhitzen. Beim Eingiessen in Wasser scheidet sich die Verbindung als ölige Masse ab, welche allmählich bei längerem Stehen, schneller bei Erniedrigung der Temperatur fest wird. Dieselbe wurde zunächst mit verdünnter Sodalösung, hierauf mit Wasser, gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Der Aether bildet so kurze Prismen, welche jedoch nur undeutlich ausgebildet sind, da die Lösung gewöhnlich

längere Zeit flüssig bleibt und dann meist zu einer festen, harten Masse erstarrt. Der Schmelzpunkt liegt bei 45°.

Bestimmung des Chlors in bei 100° getrockneter Subst. als AgCl: 0,5161 Grm. Subst. lieferten 0,2807 Grm. AgCl (= 0,0694 Grm. Cl).

Berechn. für $C_6H_3\begin{cases}Cl\\(COOC_2H_5)_2\end{cases}$.			Gefunden.
$C_6H_3(COOC_2H_5)_2$	= 220,48	= 86,17%	—
Cl	= 35,37	= 13,83	13,46
	255,85	100,00	

γ-Monooxyisophtalsäure, $C_6H_3\begin{cases}OH\\(COOH)_2\end{cases}$.

Die von mir durch Zersetzen der oben erwähnten Diazoverbindung mit viel heissem Wasser dargestellte Oxyisophtalsäure erweist sich als identisch mit der von K. Heine[1]) und H. Lönnies[2]) beschriebenen γ-Oxyisophtalsäure. Die Verbindung, welche ich in dieser Weise erhielt, zeigt alle die von ihren ersten Entdeckern angeführten Eigenschaften, so dass ich ihren Angaben nichts Bemerkenswerthes hinzuzufügen habe. Den Schmelzpunkt der Säure fand ich ebenfalls bei 285°, den Schmelzpunkt des Aethyläthers bei 103°, denjenigen des Methyläthers bei 160°.

Die Löslichkeitsbestimmungen ergaben:

a) in Wasser von 5°:

1) 17,7294 Grm. Lösung hinterliessen 0,0048 Grm. Subst. (Wasser = 17,7246 Grm.).
2) 17,8924 Grm. Lösung hinterliessen 0,0049 Grm. Subst. (Wasser = 17,8875 Grm.).
3) 16,3549 Grm. Lösung hinterliessen 0,0046 Grm. Subst. (Wasser = 16,3503 Grm.).

b) in Wasser von 15°:

4) 17,0812 Grm. Lösung hinterliessen 0,0099 Grm. Subst. (Wasser = 17,0713 Grm.).
5) 15,9336 Grm. Lösung hinterliessen 0,0090 Grm. Subst. (Wasser = 15,9246 Grm.).
6) 15,9985 Grm. Lösung hinterliessen 0,0094 Grm. Subst. (Wasser = 15,9891 Grm.).

[1]) K. Heine, a. a. O.
[2]) H. Lönnies, a. a. O.

c) in Wasser von 99°:

7) 15,8485 Grm. Lösung hinterliessen 2,4945 Grm. Subst. (Wasser = 13,3540 Grm.).

8) 17,6197 Grm. Lösung hinterliessen 2,7387 Grm. Subst. (Wasser = 14,8810 Grm.).

Demnach lösen 100 Thle. Wasser

von 5°	0,028	0,028	0,028
„ 15°	0,058	0,057	0,059 (i. M. = 0,058)
„ 99°	18,68	18,40	(i. M. = 18,54) Thle. Säure

oder 1 Thl. Säure löst sich in

3580 Thln. Wasser von 5° (H. Lönnies[1]) fand 3280),
1720 „ „ „ 15°,
5,40 „ „ „ 99°.

Eine Verbrennung ergab die folgenden Werthe:

0,3047 Grm. Substanz, bei 110° getrocknet, lieferten 0,5886 Grm. CO_2 (= 0,1605 Grm. C) und 0,0987 Grm. H_2O (= 0,0110 Grm. H).

Berechn. für $C_6H_3\begin{cases}OH\\(COOH)_2\end{cases}$.			Gefunden.
C_9	= 95,76	= 52,74 %	52,69
H_6	= 6	= 3,31	3,62
O_5	= 79,80	= 43,95	—
	181,56	100,00	

Die Reactionen meiner Oxyisophtalsäure sind ebenfalls übereinstimmend mit den früheren Angaben. Sie stellt farblose, zu Büscheln vereinigte Nadeln dar und giebt mit Fe_2Cl_6 eine sehr schwache gelbliche Färbung. Das neutrale Kaliumsalz wird durch $CaCl_2$ und $MgSO_4$ nicht gefällt; nach dem Versetzen mit $BaCl_2$ entsteht erst beim Erkalten der heissen Lösung eine Abscheidung von auf beiden Seiten zugespitzten (spindelförmigen) Krystallnadeln, dagegen entsteht sofort ein Niederschlag durch Fe_2Cl_6, $Pb(C_2H_3O_2)_2$, $AgNO_3$, $CuSO_4$.

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung sind, kurz zusammengefasst, folgende:

Die durch Behandeln von Isophtalsäure mit rauchender Salpetersäure vorwiegend entstehende Mononitroisophtalsäure

[1]) H. Lönnies, a. a. O.

gehört der sogenannten γ-Reihe an, wie durch ihre Ueberführung in die zugehörige Oxysäure nachgewiesen ist.

Diese γ-Mononitroisophtalsäure (vom Schmelzpunkt 249°) krystallisirt mit $1^1/_2$ Mol. Wasser, löst sich in 685 Thln. Wasser von 15° und in 1,23 Thln. Wasser von 99°. Ihr Methyläther schmilzt bei 121,5° (der Aethyläther bei 83,5°).

Die γ-Monoamidoisophtalsäure krystallisirt mit 2 Mol. Wasser; ihre wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv rothbraun gefärbt. Sie löst sich in 962 Thln. Wasser von 15° und in 108,2 Thln. Wasser von 99°; ihr Aethyläther schmilzt bei 118°, der Methyläther bei 176°.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure in der Kälte geht die Amidosäure in eine wohl charakterisirte Diazoverbindung über, welche durch Zersetzen mit Wasser die γ-Oxyisophtalsäure liefert.

γ-Monochlorisophtalsäure bildet sich durch Behandeln dieser Diazoverbindung mit rauchender Salzsäure. Sie krystallisirt mit $^1/_2$ Mol. Krystallwasser, löst sich in 3450 Thln. Wasser von 15° und schmilzt bei 278°, der Aethyläther bei 45°.

Die Oxyisophtalsäure, welche durch Zersetzen der salzsauren Diazoisophtalsäure mit viel heissem Wasser erhalten wird, ist identisch mit der γ-Oxyisophtalsäure von K. Heine und H. Lönnies (Schmelzpunkt 285°, Schmelzpunkt des Aethyläthers 103°, des Methyläthers 160°; ihre wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine sehr schwache, gelbliche Färbung). Die Säure löst sich in 1720 Thln. Wasser von 15° und in 5,4 Thln. Wasser von 99°.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, März 1882.

Ueber die Lösungen, welche Salicylsäure mit Wasser bildet;

von

Wladimir Alexeew.

Seit acht Jahren bin ich mit einer Arbeit über die Lösungen von Flüssigkeiten in Flüssigkeiten beschäftigt. Für mehrere Flüssigkeitspaare ist von mir die gegenseitige Löslichkeit bei verschiedenen Temperaturen bestimmt worden. Alle Flüssigkeiten, welche in merkbarem Grade sich gegenseitig lösen [bei einer nicht zu hohen Temperatur (weit von der sogen. kritischen Temperatur)] mischen sich mit einander in allen Verhältnissen. Nur Aether, sowie Brom und Wasser machen eine Ausnahme. Die Ursache davon liegt offenbar darin, dass dieselben leicht in den Gaszustand übergehen.

Diese Versuche habe ich auch auf einige starre Körper ausgedehnt: unter anderen wurde die Salicylsäure untersucht. Es ist sehr überraschend, zu sehen, dass dieser verhältnissmässig schwer lösliche Körper mit Wasser wenig über 100° in einem geschlossenen Rohre erhitzt, davon in allen Verhältnissen gelöst wird. Später habe ich beobachtet, dass mehrere von den die Lösung enthaltenden Röhren beim Erkalten Krystalle abscheiden, die anderen aber Oeltropfen absetzen.

Die auf S. 519 stehende Tabelle enthält die wichtigsten, darauf bezüglichen Beobachtungen.

Folgende Bemerkungen dienen zur Erläuterung der Versuche: Die Röhren muss man sehr langsam erkalten lassen; bei rascher Abkühlung erstarrt das Gemisch gewöhnlich zu einem Krystallbrei. Nun sehen wir aus nebenstehender Tabelle, dass bei einem zwischen 61,2 und 4,57 pCt. liegenden Gehalt an Salicylsäure die Mischungen beim Erkalten flüssige Säure abscheiden. Richtiger muss man sagen, dass diese Lösungen beim Erkalten zerfallen in eine Lösung von Salicylsäure in Wasser, welche die obere Schicht bildet, und

Procentgehalt des Gemisches an Salicylsäure.	Temperatur, bei welcher die erste merkbare Trübung eintritt.	Bemerkungen.
73,01 %	—	Erstarrt plötzlich bei 68°.
66,71	—	„ „ „ 67°.
61,20	76°	
60,00	79	
52,00	88	
48,80	88,2	
42,90	90,5	Bei diesen Temperaturen scheidet sich eine Flüssigkeit aus.
38,65		
21,78		
21,20		
14,07	87	
13,78	87	
10,80	85,5	
8,66	83,5	
5,90	73	
4,57	63	
2,96	49	Krystalle von Salicylsäure scheiden sich aus.

in eine Lösung von Wasser in flüssiger Salicylsäure, welche die untere stark lichtbrechende Schicht bildet.

Die Figur auf Tafel II stellt eine Curve dar, welche so construirt ist, dass der Procentgehalt an Salicylsäure auf der Ordinate, die Temperaturen auf der Abscisse eingetragen sind. Um die Zusammensetzung der beiden Schichten, in welche eine Mischung bei einer gegebenen Temperatur sich getheilt hat, zu erfahren, wird in einem, einer bestimmten Temperatur entsprechenden Punkte eine Ordinate errichtete. Die Durchschnittspunkte dieser Ordinate mit der Curve zeigen uns dann die Zusammensetzung von beiden Schichten, und zwar der obere Durchschnittspunkt die Zusammensetzung der Lösung des Wassers in Salicylsäure, der untere Durchschnittspunkt aber die Zusammensetzung der Lösung von Salicylsäure in Wasser. Directe (jedoch nur annähernde) Versuche haben diesen Satz bestätigt.

Ich habe auch nach dem Verfahren von V. Meyer die Zusammensetzung der Lösungen von Salicylsäure in Wasser bei einigen Temperaturen bestimmt.

Procentgehalt an Salicylsäure.	Sättigungs-Temperatur.
0,16	12,5°
1,27	66,0
2,44	81,0
8,67	100,0

Vergleicht man diese Zahlen mit denen der ersten Tabelle, so ist ersichtlich, dass bei den Temperaturen zwischen 63° und 90,5° Salicylsäure und Wasser drei Arten von Lösungen bilden:

1) Lösung von Wasser in Salicylsäure;
2) Lösung von Salicylsäure in Wasser, welche beim Erkalten flüssige Säure abscheidet, und
3) Lösung von Salicylsäure in Wasser, welche beim Erkalten Krystalle von Salicylsäure absetzt.

Die beiden letzteren Lösungen sind isomere. In der That scheiden sie bei ein und derselben Zusammensetzung in einem Falle flüssige Säure und in einem anderen Falle aber feste Säure ab. Die Sättigungstemperaturen sind ebenfalls verschieden.

Eine Lösung mit 5,9 pCt. Salicylsäure z. B. scheidet in einem Falle flüssige Säure bei 73° und die starre Säure bei 91,5° ab. Alle Lösungen, welche bei einer unter 100° liegenden Temperatur bereitet sind, enthalten die feste Säure und diejenigen, welche einige Grade über 100° hergestellt sind, enthalten die flüssige Säure.

Jetzt beschäftigt mich die thermochemische Untersuchung dieser isomeren Lösungen. Durch diese Mittheilung soll nur die Unrichtigkeit der Meinung dargethan werden, dass in Lösungen alle Körper sich in flüssigem Zustande befinden, und dass der Aggregatzustand auf die Löslichkeit keinen Einfluss habe.

Würde und Würdigung. Antwort auf den Angriff des Herrn E. Drechsel;

von

J. L. W. Thudichum.

Meine „Bemerkungen“ etc.[1]) zu der Abhandlung des Herrn Parcus, welche mir durch Angriffe abgenöthigt waren, die ich durch Darstellung des Sachverhalts genügend beleuchtet glaubte, haben Herrn E. Drechsel veranlasst, sich als den intellectuellen Urheber des Inhalts der Arbeit des Herrn Parcus zu manifestiren, und zwar in einem Beitrag, welcher „Zur richtigen Würdigung“ der Bemerkungen betitelt ist[2]). Ich habe nun vergebens gesucht, in diesem Artikel etwas auf meine Bemerkungen Bezügliches zu finden. Dieselben bleiben daher in ihrem ganzen Umfange unberührt und unbeantwortet. Dagegen hat Hr. Drechsel einen Angriff auf einige Formeln von Mischungen von Cerebrinsubstanzen gemacht, welche ich im Jahre 1874, ausdrücklich als Hypothesen gekennzeichnet, zum Versuch der Erklärung einiger empirischen Befunde benutzt hatte. An diesen Befunden nun kann keine Krittelei etwas ändern, denn sie sind durch Analyse und Wägung festgestellt. Aber dass meine Hypothesen falsch waren, folgt für jeden Leser meiner neuen Untersuchungen über das Phrenosin[3]) schon aus diesen selbst, ganz abgesehen davon, dass ich auch die Müller'sche Formel für Cerebrin und ihre beiden vermuthlich zulässigen Modificationen (nämlich Verdoppelung der Formel, oder Vergrösserung des Sauerstoffgehalts), deren eine bei jenen Hypothesen benutzt wurde, zu verlassen genöthigt worden war. Es ist daher der Nachweis dieser Irrthümer gar keine nothwendige Entdeckung, und überhaupt keine Entdeckung des Herrn Drechsel. Ich selbst habe diese Irrthümer gefunden und verbessert, lange ehe Hr. Drechsel das Gehirn

[1]) Dies. Journ. [2] **25**, 29.
[2]) Das. [2] **25**, 190.
[3]) Das. [2] **25**, 19.

zum Gegenstand seiner Untersuchung machte. Wenn daher die kritische Schärfe des Hrn. Drechsel aus philosophischem Drang nach der Wahrheit hervorgegangen wäre, so hätte sie sich an meinen Angaben über das Phrenosin, wie sie in diesem Journal enthalten sind, manifestiren müssen. Das Resultat seiner Arbeit lehrt, dass Herrn Drechsel dieser Gegenstand der Gehirnchemie sowohl, als ihre Literaturgeschichte zum Theil ganz neu, zum Theil unbekannt sind.

Herr Drechsel versucht nun seine sogenannte Würdigung mit Hülfe von Sarkasmen zu verstärken, ohne zu bedenken, dass diese Sarkasmen ihn selbst, respective seinen Schüler, mit unerbittlich logischer Schärfe treffen. Meine früheren, aus verschiedenen Präparaten abgeleiteten Formeln für das Phrenosin unterscheiden sich von einander nur durch $+ - CH_2$, oder $+ - H_2$, und an diesen Unterschieden nimmt Herr Drechsel seine Gelegenheit wahr. Allein von den Formeln, welche Hr. Drechsel seinen Schüler aus einem und demselben Präparat ableiten lässt, unterscheidet sich die erste von der zweiten durch $-C_6H_{14}O$, die zweite von der dritten durch $-C_4H_6O$, oder die erste von der dritten durch $-C_{10}H_{20}O_2$. Denn Herr Parcus giebt (a. a. O. S. 325) folgende Formeln für sein Cerebrin.

1) $C_{70}H_{140}N_2O_{13}$
2) $C_{76}H_{154}N_2O_{14}$
3) $C_{80}H_{160}N_2O_{15}$

die sich, wie er sagt, alle aus dem Mittel seiner Analysen herleiten lassen. Von diesen drei verschiedenen Formeln hat nun nicht etwa, wie sich Herr Drechsel äussert, „jede ihre besondere Kraft und Tugend", sondern keine derselben besitzt diese Eigenschaften, indem einfach alle drei falsch sind.

Die Formel des Herrn Parcus für das Homocerebrin hat ebenfalls drei denen des Cerebrins parallel laufende Varianten, die ebenfalls alle falsch sind, nämlich

1) $C_{70}H_{138}N_2O_{12}$
2) $C_{76}H_{152}N_2O_{13}$
3) $C_{80}H_{158}N_2O_{14}$

Dieselben führen ihn aber zur Erkenntniss, welche ohne Zweifel richtig ist, die ich schon vor Jahren gewonnen, ausgesprochen, und zur Grundlage meiner späteren Untersuchungen gemacht habe, nämlich „dass ohne genauere Kenntniss der Spaltungsproducte die atomistische Zusammensetzung" nicht angegeben werden kann (a. a. O. S. 326). Aber nichts destoweniger giebt Herr Parcus (a. a. O. S. 327) von mühsamen Formeln gestützte „Vermuthungen", dass „man es mit homologen Körpern zu thun habe." Ich führe dies nicht etwa an, um die Kritik gegen Herrn Parcus weiter zu führen, sondern nur um den Lesern des Journals das Verfahren des Herrn Drechsel klar zu machen; für meine abgelegten Phrenosin-Formeln und Hypothesen hat er nur Sarkasmen, für seine eigenen Geisteskinder aber, die, mit grotesken Varianten angethan, in den Schlaglichtern vermutheter Homologieen einhergehen, hat er nur naive Bewunderung. Und dabei steigt seine Einbildung von der Reinheit der im physiologischen Institut zu Leipzig dargestellten Präparate auf eine solche Höhe (S. 192), dass sie für das Kriterium der Analyse schon lange rein sind, und dennoch aus derselben durch Umkrystallisiren noch lange Verunreinigungen ausgezogen werden.

Nicht genug! S. 192 sagt Herr Drechsel, ich (Thudichum) behaupte mit grosser Bestimmtheit, reine Substanzen (nämlich Cerebrinkörper) dargestellt zu haben. Diese Angaben des Herrn Drechsel ist dem Sachverhalt, und meinen wiederholten ausdrücklichen Reservationen so zuwider, dass ich gezwungen bin, sie als unwahr zu bezeichnen. Ich weiss nur zu gut, wie schwer es ist, reine Educte aus dem Gehirn darzustellen. In meiner Abhandlung über das Phrenosin[1]) sage ich ausdrücklich, dass mein Präparat, an dem ich die Spaltungsproducte studirte, „bis auf weniger als ein Procent Beimischung rein" gewesen sei. Von dieser Verunreinigung kenne ich sowohl die Art als den Betrag. An vielen Stellen meiner Untersuchungen habe ich die Frage

[1]) Dies. Journ. l. c. S. 21.

der Reinheit meiner Educte discutirt, und zwar systematisch auf S. 203 meiner Untersuchungen von 1874. Ich habe die unzweifelhafte Individualität aller meiner Educte erkannt, und Keiner, der selbst Untersuchungen anstellt, wird dieselbe bezweifeln können. Ich habe aber ihre Reinheit bezweifelt, und zwar in Worten ganz besonders die Reinheit meiner ersten Phrenosinpräparate. Diese Erkenntniss hat mich bescheiden gemacht, und sie allein hat mich zur Entdeckung der wirklichen Zusammensetzung und Constitution des Phrenosins und damit zur Erkenntniss der Constitution der Cerebrinsubstanzen überhaupt geführt.

Die oben angeführten unrichtigen Angaben des Herrn Drechsel beweisen nun „zur Evidenz", dass ihm meine Untersuchungen auch jetzt, wo er wenigstens einen Theil in Händen zu haben angiebt, unbekannt sind. Seine jüngste Kritik besitzt daher keinen grösseren Werth als seine frühere, welche er durch die Feder des Herrn Parcus fliessen liess. Am Schlusse seines Angriffs holte er sich auch einen Gewährsmann herbei, dessen Autorität und Sachkenntniss aber wohl erst bewiesen werden müsste. Ich werde aber Herrn Drechsel auf dieses literarische Gebiet nicht folgen.

Zum Schluss muss ich Herrn Drechsel ersuchen, sich sowohl mit der Literatur als dem Sachbestand chemischer Untersuchungen über das Gehirn bekannt zu machen, ehe er Praktikanten auffordert oder ihnen dazu behülflich ist, „erneute Untersuchungen des Gegenstandes" anzustellen. Es würde dies nicht nur zum Vortheile der Lernbegierigen ausschlagen, sondern wahrscheinlich in Herrn Drechsel selbst eine minder leidenschaftliche Auffassung seiner Forscherpflichten anbahnen und ihn davor beschützen, seine Vorgänger herabzusetzen, anstatt zu würdigen.

London, im Mai 1882.

Herr Professor Drechsel erklärt, dass er es nicht für nöthig halte, den Gegenstand weiter zu erörtern und deshalb auf eine Erwiederung verzichte, womit die Sache für das Journal als erledigt angesehen wird. D. Red.

Ueber zwei Anhydride der Paraoxybenzoësäure;

(vorläufige Mittheilung)

von

A. Klepl.

Paraoxybenzoësäure zersetzt sich beim Destilliren nur etwa zur Hälfte in Phenol und Kohlensäure. Im Uebrigen entstehen Anhydride und Wasser, sowie ein wenig einer Substanz von der Zusammensetzung $C_{13}H_{10}O_3$, deren Bildung inmitten der beiden Hauptprocesse verläuft, indem Kohlensäure und Wasser gleichzeitig aus 2 Mol. Paraoxybenzoësäure abgespalten werden. Vermeidet man Ueberhitzung und unterbricht die Destillation, sobald der Rückstand fest geworden, so hinterbleibt ein Gemenge zweier Anhydride der Paraoxybenzoësäure, welche durch Auskochen mit absolutem Alkohol von einander zu trennen sind. Das darin unlösliche ist ganz vorwiegend gebildet worden. Sein Gewicht beträgt etwa ein Drittel von dem der destillirten Säure. Es ist ein weisses amorphes Pulver, welches sich erst bei hoher Temperatur, ohne zu schmelzen, unter Verkohlung zersetzt und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sich nicht löst. Die Analysen stimmen auf die Zusammensetzung $C_7H_4O_2$. Seine Eigenschaften deuten jedoch auf ein höheres Moleculargewicht hin. In concentrirter (nicht rauchender) Schwefelsäure löst es sich beim Erwärmen im Wasserbade unter Bildung derselben Paraoxybenzoësulfonsäure, welche aus Paraoxybenzoësäure selbst leicht auf dieselbe Weise entsteht. Durch anhaltendes Kochen mit concentrirter Kalilauge wird das Anhydrid in Paraoxybenzoësäure zurückverwandelt. Erhitzt man dasselbe mit verdünnter Schwefelsäure im geschlossenen Rohre, so zersetzt es sich in Kohlensäure und Phenol.

Das im kochenden Alkohol lösliche Anhydrid scheidet sich beim Abkühlen als ebenfalls weisses, kaum mikrokrystallinisches Pulver vom ungefähren Schmelzpunkt 275° ab. Dasselbe wird viel leichter als das vorhergehende, schon

durch Erwärmen mit verdünnten Alkalien in Paraoxybenzoësäure zurückverwandelt. Dem entsprechend bildet sich Paraoxybenzoësäureäther, wenn man es zu ätherificiren versucht. Die Analysen führen zu der Formel $C_{21}H_{14}O_7$, wonach dieses Anhydrid entstanden ist durch Abspaltung von 2 Mol. Wasser aus 3 Mol. Paraoxybenzoësäure. Dasselbe löst sich in Essigsäureanhydrid beim Erwärmen unter Bildung einer Acetylverbindung, welche sich beim Erkalten in kleinen Nadeln absetzt. Dieselben schmelzen bei 230° und haben die Zusammensetzung $C_{21}H_{13}O_7 . C_2H_3O$.

Ich beabsichtige, diese Anhydride näher zu untersuchen, mit den ähnlichen durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Salicylsäure resp. deren Alkalisalze entstandenen Produkten zu vergleichen und schliesslich auch die Produkte der Einwirkung von Phosphoroxychlorid, sowie von Acetylchlorid auf Paraoxybenzoësäure zu studiren.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium.

Notiz über eine Auflösung von entwässertem Kupfervitriol in Methylalkohol;

von

Demselben.

Chemisch reiner, mittelst Potasche von Wasser befreiter Methylalkohol wurde einige Zeit mit entwässertem Kupfervitriol geschüttelt und stehen gelassen. Er nahm allmählich eine blaugrüne Färbung an, welche von aufgelöstem schwefelsauren Kupfer herrührte, während das ungelöste Salz weiss blieb. Fügt man zu einer so bereiteten Lösung etwa $^1/_{10}$ Vol. Wasser, dann noch eine geringe Menge entwässerten Kupfervitriol und schüttelt, so wird ausser Wasser auch das aufgelöste schwefelsaure Kupfer mit niedergeschlagen und der wieder farblos gewordene Alkohol enthält kaum

eine Spur Kupfer. Dem entsprechend giebt wasserhaltiger Methylalkohol an entwässerten Kupfervitriol Wasser ab, ohne von dem Salze etwas aufzunehmen.

Absoluter Methylalkohol vermag demnach wohl den amorphen, wasserfreien, nicht aber den durch Wasseraufnahme krystallinisch gewordenen Kupfervitriol zu lösen, während Aethylalkohol diese Eigenschaft nicht besitzt.

Wenn sich Methylalkohol beim Schütteln mit entwässertem Kupfervitriol blaugrün färbt, so enthält er nur wenig oder gar kein Wasser mehr.

Ueber die Isomerie von schwefligsaurem Kupferoxydul;

von

Etard.[1])

Durch Einleiten von schwefliger Säure in die zum Sieden erhitzte Lösung von Grünspan in Essigsäure wird die zuerst grüne Flüssigkeit tief blau; bald scheidet sich ein schwerer, aus weissen, perlglänzenden Blättchen bestehender Niederschlag ab. Man giesst schnell die noch heisse Lösung davon ab, filtrirt denselben, und wäscht ihn mit Wasser, Alkohol und dann mit Aether. Die Krystalle sind hexagonale Tafeln und haben die Zusammensetzung: $SO_3Cu_2 + H_2O$, also die von wasserhaltigem schwefligsaurem Kupferoxydul.

Eine zweite Verbindung von der gleichen Zusammensetzung bildet sich leicht durch Digeriren des schwefligsauren Kupferoxydul-Natrons ($SO_3Cu_2 . SO_3Na_2 + 2H_2O$) mit wässriger schwefliger Säure. Das weisse Salz geht in ziegelrothe Prismen über gemäss der Gleichung:

---

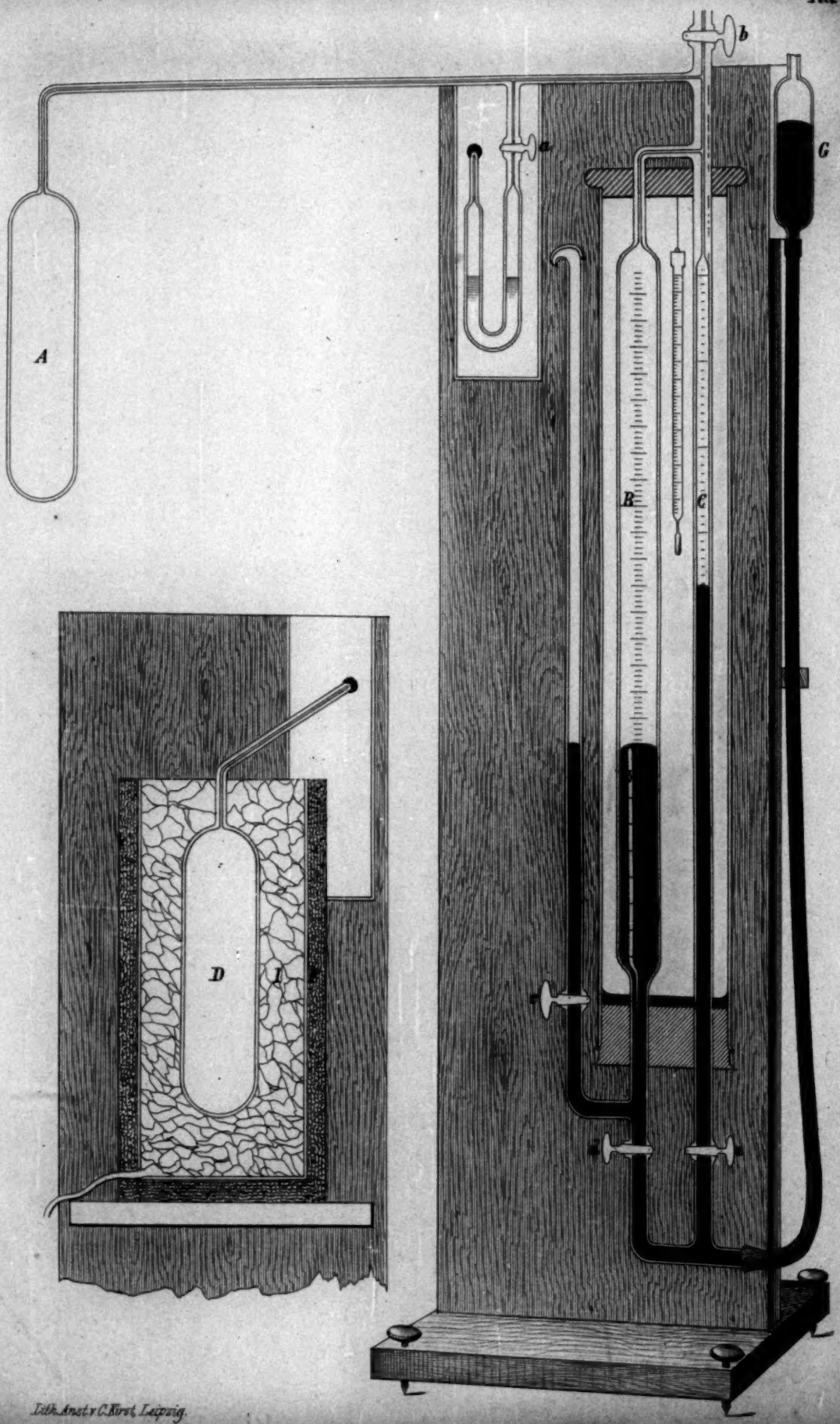
[1]) Auszug aus Compt. rend. **95**, 37.

$$[SO_3Cu_2 . SO_3Na_2 + 2H_2O] + SO_2 = (SO_3Cu_2 + H_2O) + SO_3 \begin{matrix} Na \\ H \end{matrix}.$$

Die beiden, physikalisch so verschiedenen Salze sind isomer; nach Etard ist das weisse das normale Salz, welches dem (ebenfalls weissen) Kupferchlorür entspricht. Die rothe Verbindung („isoschwefligsaures Kupferoxydul") betrachtet derselbe als mit der weissen polymer. Das erstere Salz geht durch Erhitzen mit wässriger schwefliger Säure (im geschlossenen Rohre) in das rothe über. — Eine bestimmte Erklärung der Isomerie beider Körper hat Etard nicht gegeben. Der Fall ist jedenfalls bemerkenswerth, da bei anorganischen Salzen bislang nur sehr selten solche Isomerien beobachtet worden sind.

Berichtigung.

S. 463 Zeile 8 von oben ist zu lesen: „den Kanten parallel" statt „durch mehrfache Uebereinanderlagerung der Kanten parallel."



Lith. Anst. v. C. Kurst, Leipzig.

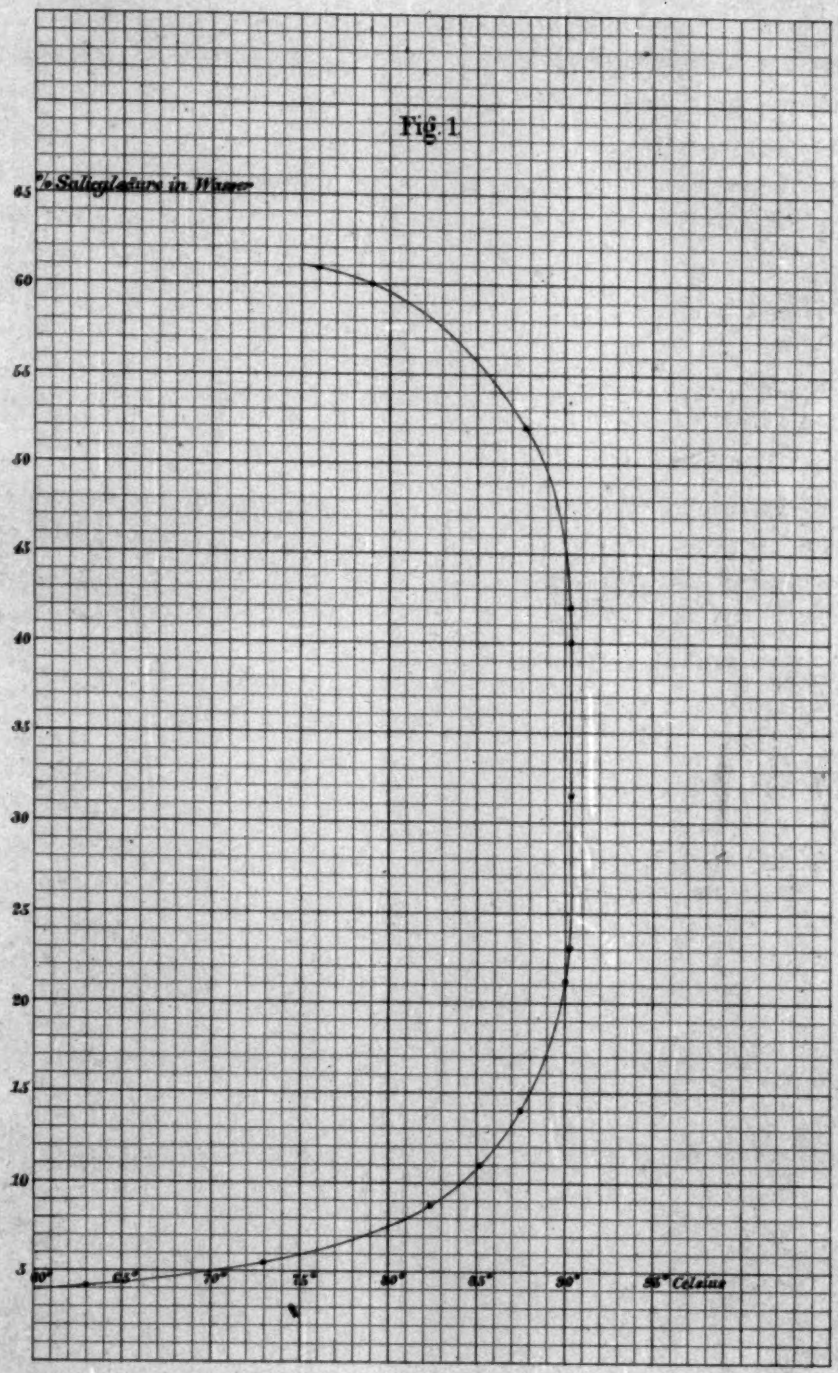


Fig. 1
% Salicylsäure in Wasser
65
60
55
50
45
40
35
30
25
20
15
10
5
60°
65°
70°
75°
80°
85°
90°
95° Celsius